



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**TVORBA MAGNETICKÝCH NANOSTRUKTUR POMOCÍ
EBID A OPTIMALIZACE JEJICH CHEMICKÉHO SLOŽENÍ A
MORFOLOGIE**

DEPOSITION OF MAGNETIC NANOSTRUCTURES USING EBID AND OPTIMALIZATION OF THEIR
CHEMICAL COMPOSITION AND MORPHOLOGY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ondřej Vyroubal

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	Bc. Ondřej Vyroubal
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce:	Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.
Akademický rok:	2015/16

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Tvorba magnetických nanostruktur pomocí EBID a optimalizace jejich chemického složení a morfologie

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Neustálé se stupňující požadavky na zmenšování paměťových bitů kladou nemalé nároky na přípravné techniky. Náplní diplomové práce bude příprava a analýza magnetických nanočástic pomocí depozice asistujícím elektronovým svazkem, optimalizace jejich chemického složení a morfologie a měření magnetických vlastností.

Cíle diplomové práce:

1. Proveďte rešerši dané problematiky (depozice trojrozměrných a magnetických nanostruktur pomocí EBID).
2. Použitím EBID vytvořte magnetické nanostruktury požadované morfologie.
3. Analyzujte připravené struktury (SEM, MFM) a optimalizujte proces depozice.

Seznam literatury:

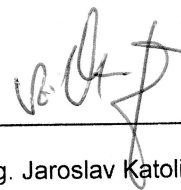
Utke I. et al., Gas-assisted focused electron and ion beam processing and fabrication, J. Vac. Sci. Technol. B 26 (2008) 1197.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16.

V Brně, dne 18. 11. 2015



prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu



doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá depozicí kobaltových nanostruktur pomocí metody EBID. V práci je nejprve shrnuto teoretické pozadí procesu depozice elektronovým svazkem. Experimentální část se věnuje optimalizaci procesu depozice analýzou vlivu expozičních parametrů na tvar výsledné nanostruktury. Ty jsou analyzovány pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Na základě získaných dat jsou určeny vhodné parametry depozice, pomocí kterých jsou připraveny funkční třídimenzionální struktury s důrazem na tvorbu kulových struktur. U připravených struktur požadovaných geometrií je dále ověřeno jejich chemické složení pomocí rentgenové spektroskopie EDX a magnetické vlastnosti pomocí mikroskopie magnetických sil (MFM) a magnetooptického Kerrova mikroskopu.

Summary

This master's thesis deals with deposition of cobalt nanostructures using Electron Beam Induced Deposition (EBID). The thesis firstly describes theoretical background regarding EBID. In the following experimental part, the deposition process is optimized via analysis of exposition parameters and their influence on the final shape of nanostructures. These are analyzed via Atomic Force Microscopy (AFM). Optimized exposure parameters are then applied to the deposition of functional 3-dimensional nanostructures. In particular, the deposition of cobalt spheres. The elemental composition is analyzed by the means of element composition using Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) and the nanostructures of desired morphologies are studied with Magnetic Force Microscopy (MFM) and Magneto-Optical Kerr Microscope).

Klíčová slova

kobalt, depozice, EBID, prekursor, EDX

Keywords

cobalt, deposition, EBID, precursor, EDX

VYROUBAL, O. *Tvorba magnetických nanostruktur pomocí EBID a optimalizace jejich chemického složení a morfologie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 54 s. Vedoucí Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Tvorba magnetických nanostruktur pomocí EBID a optimalizace jejich chemického složení a morfologie jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu použité literatury na konci práce.

Brno, 2016

Bc. Ondřej Vyroubal

Děkuji Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a čas, který mi věnoval při tvorbě této diplomové práce. Také děkuji své rodině a přítelkyni za veškerou jejich podporu, kterou mi během studia poskytli. Dále děkuji všem, kteří se na této práci jakkoli podíleli.

Analýzy vzorků byly provedeny ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur CEITEC VUT a hrazeny z projektu CEITEC - open access LM2011020 a projektu Ceitec 2020 (LQ1601).

Bc. Ondřej Vyroubal

Obsah

Úvod	1
1 Úvod do metody EBID	3
1.1 Technologické využití a aplikace	3
1.2 Historie	4
2 Základy metody EBID	7
2.1 Hlavní princip	7
2.2 Teoretické základy EBID	8
2.2.1 Interakce elektronového svazku se vzorkem pevné látky	8
2.2.2 Interakce elektronového svazku s prekurzorem	10
2.2.3 Interakce molekul prekurzoru s povrchem pevné látky	13
2.3 Přístrojové komponenty	15
2.3.1 Elektronový svazek	15
2.3.2 Prekurzor	16
2.3.3 Systém vstřikování plynů GIS	17
2.4 Depozice $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	19
3 Příprava struktur pomocí EBID	21
3.1 Expoziční parametry	21
3.1.1 Rastrovací strategie	21
3.1.2 Rozteč bodů rastru	22
3.1.3 Prodleva svazku v bodě	24
3.1.4 Proud elektronového svazku	25
3.2 Charakterizace růstu Co struktur pomocí AFM	27
3.2.1 Diskuse	30
3.3 Depozice třídimenzionálních struktur	33
3.3.1 Nanodráty	33
3.3.2 Kulové struktury	37
3.4 Chemické složení připravených depozitů	41
4 Studium magnetických vlastností připravených depozitů	45
Závěr	49
Literatura	51

Úvod

V současné době je stále více kladen důraz na zmenšování mikroelektronických součástek společně s hledáním nových technologických způsobů přípravy takovýchto zařízení. Zejména pak magnetické nanostruktury nacházejí velké uplatnění na poli záznamu informace, např. v pevných discích. Právě příprava a využití nových funkčních principů magnetických nanostruktur je aktuálním tématem, kterým se zabývá mnoho vědeckých pracovišť. Jedním z mnoha cílů v této oblasti jsou právě nové způsoby tvorby paměťových bitů. Z toho důvodu je důležité ovládnutí zpracování magnetických materiálů, ovšem na úrovni nanosvětla.

Důvodem k využití zejména feromagnetických materiálů je povaha jejich magnetické vnitřní struktury. Ta se obecně nachází ve stavu, kdy dochází k minimalizaci interakčních energií a magnetizace se tímto uspořádává do tzv. magnetických domén, což jsou oblasti se stejnou orientací magnetizace. Pokud je vzorek takového materiálu dostatečně rozměrově omezen, může dojít k vytvoření nových magnetických stavů, zejména jednodoménových stavů. Z hlediska aplikací je zajímavým případem zformování tzv. magnetického víru, jehož uspořádání může nabývat několika možných konfigurací, kterých by se dalo využít v logických obvodech jako paměťové buňky. Právě kobaltové nanostruktury by měly být vhodnou platformou pro pozorování nových magnetických jevů.

Tato diplomová práce se zabývá přípravou kobaltových nanostruktur pomocí depozice asistujícím elektronovým svazkem (*Electron Beam Induced Deposition* - EBID). Ta je obecně charakterizována jako alternativní litografická metoda umožňující depozici dvou- a třídimenčních nanostruktur. Velkou výhodou této metody je především množství materiálů, které se touto cestou dají deponovat. Samotný proces depozice se ovšem potýká s poměrně obtížným nastavením, jehož teoretická podstata není v dostupné literatuře prozatím plně chápána. Avšak s přibývajícím množstvím počítačových simulací je postupně získáván vhled do probíhajících procesů.

V této diplomové práci je nejprve provedena rešerše dané problematiky, týkající se zejména popisu jednotlivých probíhajících interakcí mezi elektrony, molekulami prekursoru a povrchem pevné látky. Následuje popis experimentálních parametrů a je studován jejich vliv na proces depozice pomocí prekursoru $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Takto připravené depozity jsou analyzovány metodou AFM, jejíž pomocí jsou následně určeny optimální parametry pro depozici. Tyto získané poznatky jsou dále aplikovány na depozici třídimenčních struktur s důrazem kladeným na struktury kulového tvaru. V další části je poté analyzováno prvkové složení připravených depozitů, protože vzhledem k podstatě metody EBID jsou depozity vždy tvořeny částečně kontaminací. Závěr této diplomové práce se věnuje magnetickým měřením pomocí metody MFM a magneto-optického Kerrova jevu.

1. Úvod do metody EBID

Electron Beam Induced Deposition (EBID) je všestranná litografická metoda, která umožňuje výrobu jasně definovaných struktur mikro- a nanometrových rozměrů. Metodu EBID řadíme do skupiny méně obvyklých litografických metod, jejichž společnou charakteristikou je možnost navržení a přípravy nanostruktur přímo na vzorek pevné látky v rámci jediného kroku (*direct-write lithography*). Mezi tyto litografické techniky řadíme procesy indukované fokusovaným elektronovým nebo iontovým svazkem (FEBIP/FIBIP - *Focused Electron/Ion Beam Induced Processes*). Ty následně dělíme na procesy umožňující přímou selektivní depozici (FEBID/FIBID - *Focused Electron/Ion Beam Induced Deposition*) nebo naopak leptání (FEBIE/FIBIE - *Focused Electron/Ion Beam Induced Etching*) materiálu za vzniku struktur dobře definovaných tvarů a rozměrů. Skutečnost, že při přípravě nanostruktur není k přenesení vzorů struktur na vzorek zapotřebí použití rezistu, činí metodu EBID přímočařejší ve srovnání s klasickou elektronovou litografií (EBL). Pro představu, tvorba struktur pomocí elektronové litografie vyžaduje několik kroků za účelem depozice či leptání [1]: odstředivé lití rezistu na vzorek, expozice navržených struktur elektronovým svazkem, vyvolání a odstranění rezistu. U procesů indukovaných fokusovaným elektronovým či iontovým svazkem je tedy v principu minimalizován počet kroků nutných k vytvoření nanostruktur, nikoli ovšem komplexnost samotného procesu.

Zmíněná všestrannost metody EBID je založena na několika hlavních výhodách, které plynou z její podstaty. Při použití metody EBID nejsme limitováni materiálem vzorku pevné látky, na kterém depozice probíhá, ani jeho topografií. Jinými slovy může depozice probíhat na jakémkoli místě, ve kterém jsme schopni rastrovat elektronovým svazkem. Navíc se uplatnění metody EBID běžně nesoustředí pouze na přípravu plošných 2D nanostruktur, ale je možné připravovat i funkční 3D struktury složitých geometrií [2, 3]. Další publikace dále naznačují, že limitujícím faktorem metody EBID nemusí být ani výsledná velikost nanostruktur. Nejmenší připravené struktury dosahují průměrů v jednotkách nanometrů. Absolutní minimum leží dokonce za hranicí jediného nanometru, kdy vědecká skupina z univerzity v Delftu připravila wolframové nanotečky o průměru 0,7 nm [4]. V neposlední řadě nabízí metoda EBID širokou nabídku materiálů, které je možné využít při depozici. Typově spadají tyto materiály do skupin kovů, polovodičů i izolantů. Všechny výše zmíněné výhody jsou ovšem do značné míry komplikovány velkou časovou náročností a ve většině případů i náročností kontroly procesu depozice metodou EBID.

1.1. Technologické využití a aplikace

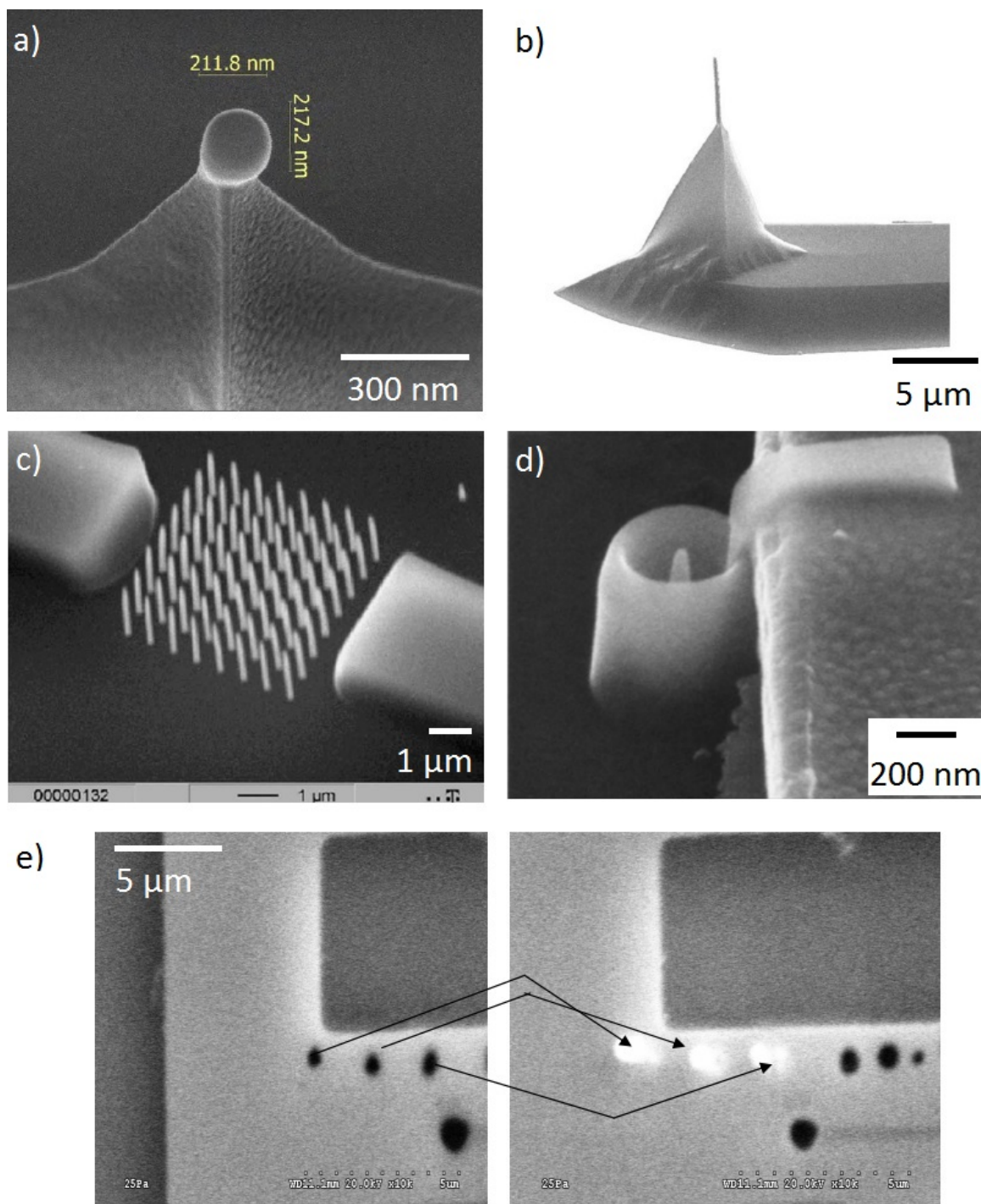
Všechny výše zmíněné výhody přirozeně činí metodu EBID lákavým nástrojem pro výrobu mikro- a nanostruktur s nejrůznějšími technologickými využitími a aplikacemi. Zejména možnost depozice kovových linií/drátů se osvědčila jako relativně jednoduchá metoda pro výrobu elektrických kontaktů v nano a mikro obvodech, které byly realizovány pomocí široké nabídky materiálů obsahující nikl [5], kobalt [6], platinu [7], rhodium [8], zlato [9] či wolfram [10]. Poměrně složitou se stává situace při opravě kontaktů v integrovaných obvodech a to vzhledem k několikanásobným vrstvám. Zde je metoda EBID nejčastěji používána vzhledem k možnosti depozice jak kovových, tak izolačních vrstev a navíc v kombinaci s metodou FIBIE. Příkladem takového použití je oprava tranzistoru

1.2. HISTORIE

na GaAs vzorku pomocí wolframového depozitu [11]. Nicméně rozšířená je i příprava 3D nanostruktur, kde se nejčastěji jedná o depozici nanodrátů, nanopilířků či ostrých hrotů. Ty jsou připravovány většinou za účelem studia transportních či magnetických vlastností deponovaných materiálů v závislosti na použitých parametrech depozice [12]. Z hlediska konkrétní aplikace připravených hrotů lze nalézt využití zejména v mikroskopii atomárních (AFM) a magnetických sil (MFM), kde jsou pomocí metody EBID samotné hroty připravovány či modifikovány [13]. V oblasti mikroskopie nachází metoda EBID další užití např. v rastrovací optické mikroskopii v blízkem poli, jejíž pomocí byla funkcionalizována optická vlákna depozicí zlatých plazmonických struktur [14] nebo uhlíkových vlnovodů [15]. Další oblastí zájmu je studium optické aktivity plazmonických rezonančních struktur nebo fotonických krystalů připravených metodou EBID např. z SiO_2 [3], zlata [14] nebo platiny [16]. Oblíbenou se stává metoda EBID i v oblasti fotolitografie, kde se její uplatnění nachází při opravách fotolitografických masek. Vysoké náklady na výrobu nových masek jsou hlavním důvodem, proč jsou lokální opravy upřednostňovány. Ačkoli je v této oblasti hojně využívána depozice iontovým svazkem (FIBID), nespornou výhodou použití elektronového svazku je nenarušování optických vlastností masek a zároveň zde nedochází ke kontaminaci ionty [17]. Mezi konkrétnějšími a méně rozšířenými aplikacemi depozice elektronovým svazkem stojí za zmínku příprava katalyzátorů např. pro růst uhlíkových nanotubic (CNT) [6]. Dále mohou depozity zastupovat roli rezistu v elektronové litografii, tedy k přípravě masek. Ty byly použity v případě přípravy vzorů pro následnou elektrochemickou depozici zlata na křemíku [18] či depozici uhlíkových vzorů pro následné samouspořádání germaniových ostrůvků na křemíku [19]. V neposlední řadě byla metoda EBID použita k výrobě autoemisních zdrojů elektronů, které mimo jiné vykazovaly vysoké emisní proudy při malých extrakčních napětích [20].

1.2. Historie

Počátky zkoumání procesu depozice za asistence fokusovaného elektronového svazku jsou spojeny se samotným začátkem elektronové mikroskopie. S vynálezem elektronového mikroskopu [21] se objevil nežádoucí jev, který ovšem plynul ze samotné podstaty této technologie. Následkem ozáření povrchu pevné látky elektronovým svazkem vznikala na jeho povrchu uhlíková kontaminační vrstva [22]. První práce zabývající se tímto jevem došly k závěru, že vznik této kontaminace je způsoben interakcí elektronového svazku a adsorbovaných molekul na vzorku [23, 24]. Zdrojem molekul podílejících se na kontaminaci, tvořené převážně uhlovodíky a molekulami vody, byly zejména nedokonale vyčištěné vzorky a vakuové systémy samotných elektronových mikroskopů. Netrvalo dlouho, aby tento vlastní problém elektronové mikroskopie byl využit jako jedinečný nástroj k přípravě struktur. První záměrné použití metody EBID bylo provedeno v roce 1961 pány A. G. Bakerem a W. C. Morissem, v jejichž práci využili páry organokovových prekurzorů k depozici kovových vrstev na velkých plochách [25]. Později K. R. Hart a kolektiv při zkoumání depozice uhlíkových vrstev ukázali, že depozity jsou tvořeny jako důsledek interakce elektronového svazku se samotnými molekulami prekurzoru přivedenými do komory elektronového mikroskopu [26]. S těmito pracemi byly položeny základy procesů (depozice, leptání), které jsou indukovány fokusovanými elektronovými (i iontovými) svazky.



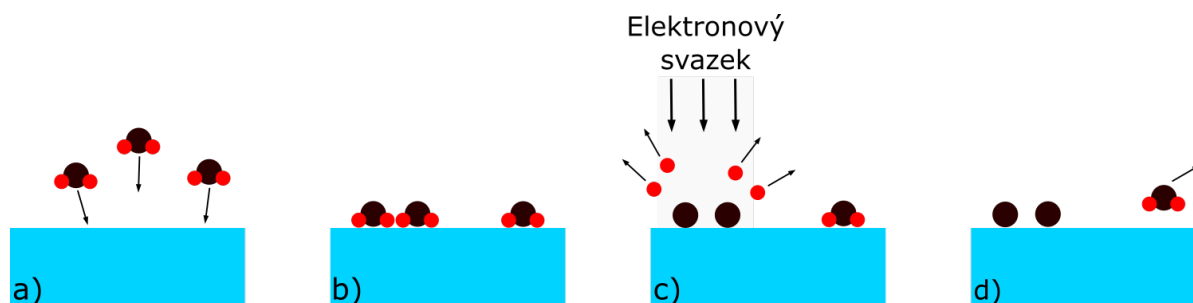
Obrázek 1.1: Příklady některých aplikací depozice elektronovým svazkem EBID. a) Modifikace hrotu pro magnetickou silovou mikroskopii (MFM) pomocí depozice kobaltové nanotečky na konec komerčního hrotu. Převzato z [13]. b) Depozice tenkého hrotu pro atomární silovou mikroskopii (AFM). Převzato z [27]. c) Depozice zlatých nanopilířků k realizaci fotonického krystalu. Převzato z [28]. d) Autoemisní zdroj elektronů kompletně připravený metodou EBID. Převzato z [20]. e) Příklad použití metody EBID k lokální opravě defektů u fotolitografických masek. Převzato z [29].

1.2. HISTORIE

2. Základy metody EBID

2.1. Hlavní princip

Základní princip depozice za pomoci elektronového svazku je poměrně jednoduchý. Do těsné blízkosti povrchu pevné látky je přiváděn prekursor v plynné fázi pomocí systému vstřikování plynů GIS (z angl. *Gas Injection System*). Molekuly prekursoru interagují s povrchem vzorku a adsorbují na jeho povrchu. Následně je na oblast vzorku s adsorbovanými molekulami prekursoru úzce fokusován elektronový svazek. Elektrony z primárního svazku jsou po dopadu na rozptýleny a následně se podílejí na chemickém rozkladu molekul prekursoru. Diagram takového procesu je znázorněn na obrázku 2.1. Pro depozici je nutné, aby se molekula rozložila na složky obsahující materiál určený k depozici a těkavé součásti prekursoru. Zatímco složky prekursoru obsahující požadovaný materiál zformují na povrchu vzorku depozit v pevném skupenství, vedlejší těkavé produkty disociace jsou odčerpány z komory mikroskopu pomocí vakuových pump. Avšak skutečné využití tohoto jednoduchého principu ke kontrolovanému selektivnímu růstu 2D a 3D nanostruktur je, vzhledem ke složitosti probíhajících procesů, nelehkým úkolem. Vlastnosti primárního svazku totiž mají zásadní vliv na rychlost depozice a výsledné rozlišení depozitů. Dále kombinace chemických vlastností prekursoru společně s okolními vlivy samotného procesu, jako jsou teplota vzorku či okolní tlak, výrazně ovlivňují průběh depozice.



Obrázek 2.1: Schematické znázornění základního principu metody EBID. a) Molekuly prekursoru jsou lokálně přiváděny na povrch pevné látky pomocí systému vstřikování plynů GIS. b) Dochází k adsorpci molekul prekursoru na povrch vzorku. c) Molekuly v oblasti rastrované elektronovým svazkem jsou disociovány na těkavé a netěkavé chemické komponenty. Těkavé zbytkové molekuly jsou odčerpány z komory. d) Netěkavé složky molekul prekursoru tvoří výsledný depozit a molekuly, které nejsou rozloženy elektronovým svazkem desorbují z povrchu pryč.

2.2. Teoretické základy EBID

Jelikož je metoda EBID založena na procesech stimulovaných fokusovaným elektronovým svazkem, je nutné nejprve blíže vysvětlit, jakým způsobem interaguje elektronový svazek s povrchem vzorku pevné látky. Nejpodstatnější roli v procesu EBID hrají produkty dopadu primárního svazku na vzorek. Následuje popis procesů, které již zahrnují molekuly prekurzoru ve smyslu jejich disociace, ionizace, adsorpce/desorpce nebo difúze na povrchu vzorku. Je třeba říci, že podrobnější vyložení principů interakcí elektron-pevná látka, elektron-prekurzor a prekurzor-povrch pevné látky spadá mimo rámec této práce. Každý z procesů je natolik rozsáhlý, že by mohl být tématem pro samostatnou publikaci.

2.2.1. Interakce elektronového svazku se vzorkem pevné látky

V případě dopadu primárních elektronů (PE - *Primary Electrons*) na povrch vzorku pevné látky dochází k mnoha relevantním procesům, které jsou dány vzájemným působením elektronů s vnitřní strukturou pevné látky. Po dopadu záporně nabitých primárních elektronů na vzorek dochází k jejich rozptylu, tedy k vychýlení těchto elektronů z jejich původní trajektorie, a to vlivem působení vzájemné coulombovské interakce mezi atomy vzorku a primárními elektrony. Výsledný rozptyl poté v zásadě dělíme na procesy dvojího typu.

Pokud je elektron rozptýlen tím způsobem, že během interakce s jádrem atomu, elektronem v elektronovém obalu či volným elektronem nedojde ke ztrátě jeho kinetické energie, pak hovoříme o elastickém rozptylu. V případě elektronu následně závisí pravděpodobnost takového rozptylu na dvou parametrech. Zvyšuje se zvětšujícím se nábojem jádra atomu pevné látky Ze , kde Z je atomové číslo a e elementární náboj. A dále je nepřímo úměrná druhé mocnině kinetické energie rozptylovaného elektronu. Obecně tedy pravděpodobnost elastického rozptylu elektronu do určitého směru můžeme vyjádřit pomocí diferenciálního účinného průřezu $\sigma(\theta)$, který lze vyjádřit Rutherfordovým vztahem [30]:

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{Ze^2}{4E_k} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta/2)}, \quad (2.1)$$

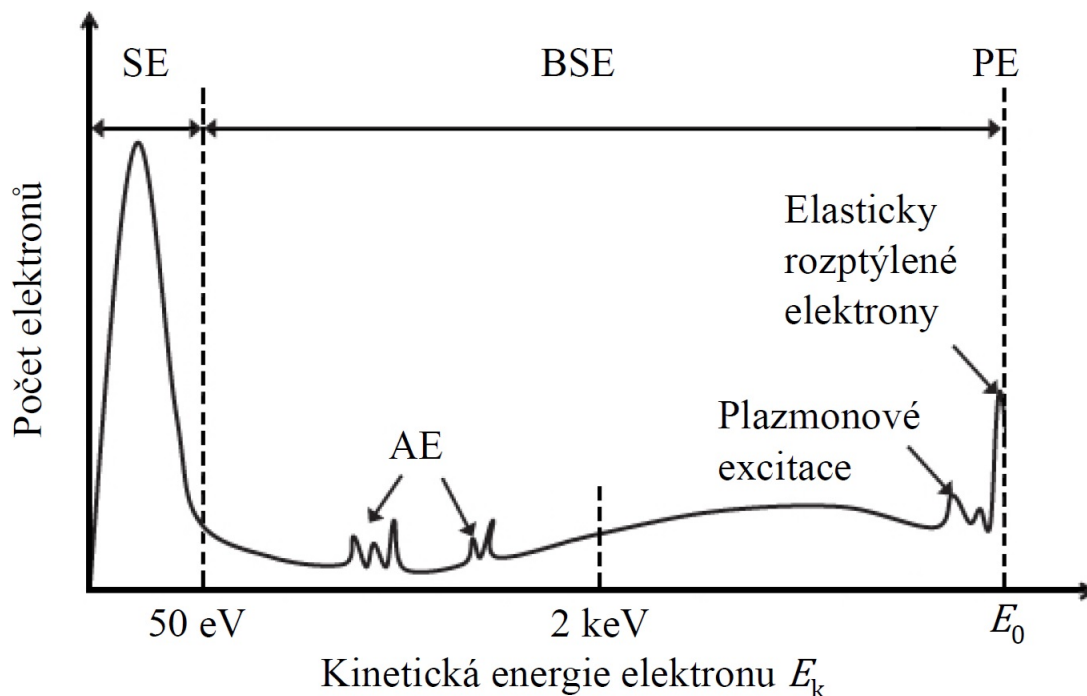
kde E_k je kinetická energie elektronu, θ je úhel mezi původním směrem rozptylovaného elektronu a směrem pohybu po rozptylu. Pravděpodobnost rozptylu do všech směrů můžeme určit totálním účinným průřezem σ_{tot} , ke kterému dojdeme integrací vztahu (2.1) přes celý prostorový úhel Ω :

$$\sigma_{\text{tot}} = \int_{\Omega} \sigma(\theta) d\Omega. \quad (2.2)$$

Tato interakce může způsobit, že je primární elektron vychýlen ze své původní trajektorie natolik, že opustí vzorek. Takové elektrony nazýváme zpětně odražené (BSE, *Back-Scattered Electrons*) a obecně tak označujeme elektrony, jež mají po opuštění vzorku energii větší než 50 eV [31].

Primární elektrony ovšem mohou po dopadu na povrch pevné látky ztrácet postupně svou kinetickou energii. V takovém případě se jedná o neelastický rozptyl a míra ztráty energie primárního elektronu závisí zejména na typu proběhlé interakce. Následkem neelastického rozptylu primárních elektronů dochází k předání energie elektronům v pevné látce. Pokud je energie předána slabě vázanému elektronu v elektronovém obalu atomu,

elektron je buď vybuzen do vyšší energetické hladiny nebo je emitován z pevné látky jako tzv. sekundární elektron (SE - *Secondary Electron*) [31]. Těm jsou přisuzovány energie menší než 50 eV. Podstatným důsledkem takových kinetických energií sekundárních elektronů je malá hloubka (do 50 nm [30]), ze které mohou opustit vzorek. Ta obecně závisí na energii předané sekundárnímu elektronu během nepružného rozptylu, materiálu vzorku a výstupní práci elektronu z daného materiálu. Zároveň jsou sekundární elektrony obecně emitovány dvojím způsobem a to jak podél celé trajektorie primárních elektronů (SE1) tak i zčásti pomocí zpětně odražených elektronů (SE2). Příklad energetického spektra s rozdělením energií pro sekundární a zpětně odražené elektrony je uveden na obrázku 2.2.

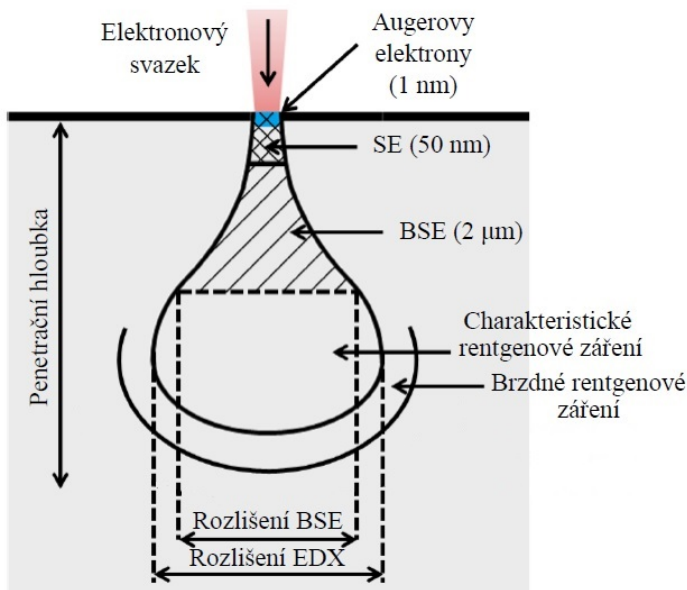


Obrázek 2.2: Příklad energetického spektra emitovaných elektronů z pevné látky po dopadu primárního elektronového svazku o energii E_0 . Spektrum je rozděleno na dvě hlavní části, sekundární elektrony (SE) a zpětně odražené elektrony (BSE). Za hraniční hodnotou při jejich odlišování je označována hodnota 50 eV. Další významné píky náležejí emisi Augerových elektronů (AE), plazmonovým excitacím a elasticky rozptýleným elektronům, jejichž energie jsou velmi blízké energii primárních elektronů (PE) E_0 . Převzato a upraveno z [32].

Výše zmíněné jevy nejsou ale jedinými, které mohou nastat při interakci primárních elektronů se vzorkem pevné látky. Pokud je část energie primárního elektronu spotřebována k vyražení elektronu z vnitřní vrstvy elektronového obalu, pak je následkem pozice tohoto elektronu zaplněna elektronem z vyšší energetické hladiny. Přičemž je kvantum nadbytečné energie vyzářeno ve formě elektromagnetického záření v rentgenové části spektra. Tato uvolněná elektromagnetická energie může být absorbována elektronem ve vnější slupce elektronového obalu, který je následně emitován jako tzv. Augerův elektron (AE - *Auger Electron*). Primární elektron navíc vlivem postupného zpomalování vyzařuje spojitě rentgenové záření nazývané jako brzdné záření. Dalším typem interakce je přechod elektronu z valenčního pásu do vodivostního, čímž vznikne pár elektron-díra, jehož zpětnou rekombinací může dojít k vyzáření tzv. katodoluminiscenčního záření ve viditelné,

2.2. TEORETICKÉ ZÁKLADY EBID

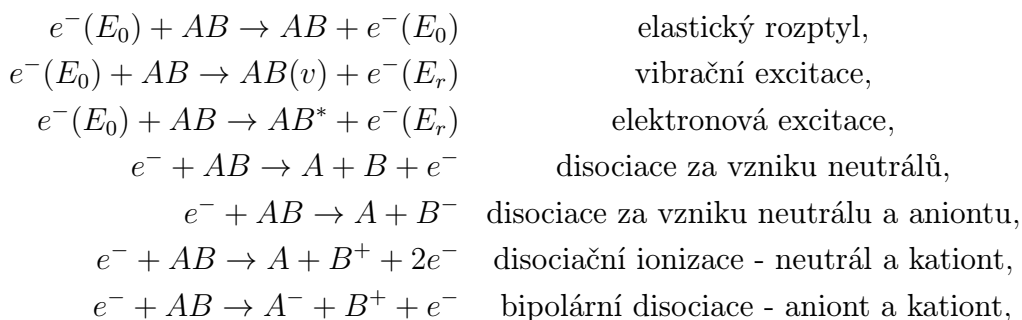
UV či infračervené části spektra. Všechny tyto vzniklé signály poté tvoří v pevné látce tzv. interakční objem jehož schematické zobrazení je na obrázku 2.3.



Obrázek 2.3: Schematické znázornění interakčního objemu primárního elektronového svazku ve vzorku pevné látky. Primární elektrony mohou podstoupit elastický nebo neelastický rozptyl. V závislosti na tom dochází k několika možným interakcím, jejichž typickými produkty jsou Augerovy elektrony (1 nm), sekundární elektrony (až 50 nm), zpětně odražené elektrony nebo charakteristické a brzdné rentgenové záření. Převzato a upraveno z [30].

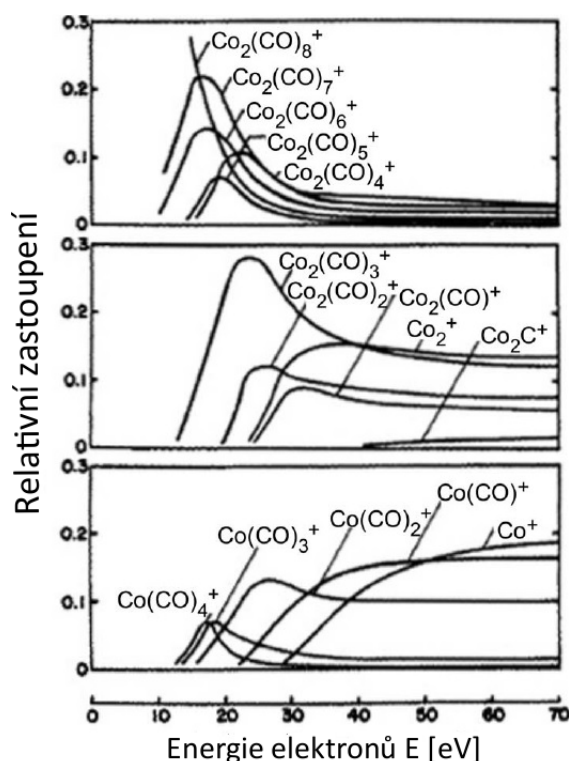
2.2.2. Interakce elektronového svazku s prekurzorem

Předchozí část podala podrobnější výklad probíhajících interakcí v případě, že primární svazek elektronů dopadá na povrch pevné látky. Ovšem v případě, kdy je přítomen plynný prekurzor a rastrováním svazku dochází k depozici, se nabízí otázka, který z několika možných typů elektronů se podílí na disociaci molekul. Nejprve zvážíme, ke kterým interakcím může obecně dojít mezi elektronem a libovolnou molekulou. Ty můžeme klasifikovat následujícím způsobem [32]:



kde E_0 je energie primárního elektronu a E_r je energie neelasticky rozptýleného elektronu a tedy $E_r < E_0$. Ačkoli jsou interakce zahrnující rozptyl a excitaci pravděpodobné, jsou

to jistě disociativní procesy, které způsobují výslednou depozici materiálu. Pravděpodobnost, že elektron způsobí chemický rozklad molekuly, je obecně vyjadřována účinným průřezem $\sigma(E)$ (v cm^2). Čím větší je tento účinný průřez, tím se zvětšuje pravděpodobnost, že dojde k rozkladu molekuly. Ovšem určení takového průřezu pro adsorbované molekuly prekursoru není jednoduchou záležitostí, vzhledem k jeho závislosti na mnoha parametrech. V úvahu je nutné vzít energie chemických vazeb v rámci daných molekul, vliv prostředí, ve kterém reakce probíhá, a v neposlední řadě také způsob, jakým může chemická reakce proběhnout nebo geometrickou konfiguraci adsorbované molekuly. V důsledku toho je zřejmé, že kompletní soubory dat účinných průřezů pro chemické sloučeniny jsou obecně vzácné, což zejména platí pro metodu EBID. Některá dostupná data navíc poskytují závislosti zaměřené na sloučeniny výhradně v plynné fázi. Jako příklad mohou být uvedeny výsledky hmotnostní spektroskopie provedené při disociaci oktakarbonylu dikobaltu $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ elektrony o energiích v desítkách eV zobrazené v grafu 2.4 [33]. Vzhledem k faktu, že je experiment prováděn čistě pro plynnou fázi, nemusí být



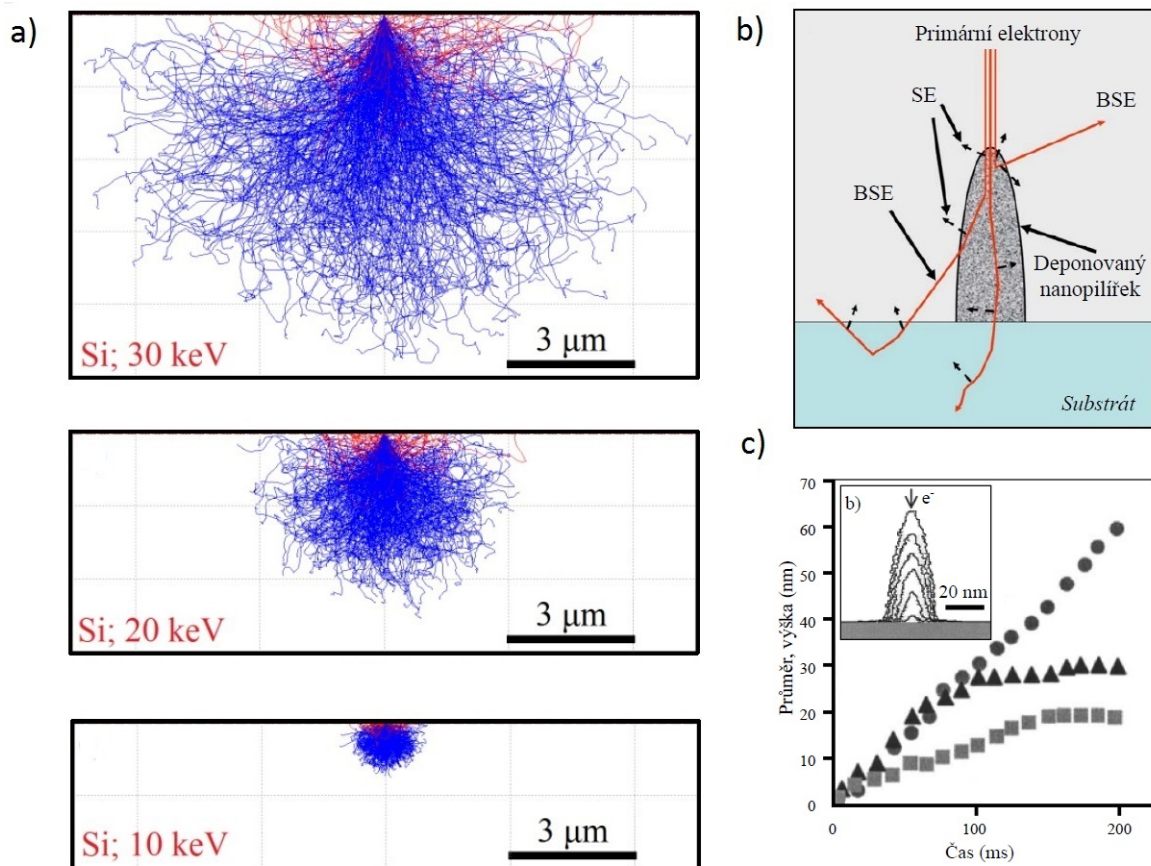
Obrázek 2.4: Výsledky měření hmotnostní spektroskopie rozkladu plynné fáze oktakarbonylu dikobaltu pomocí nízkoenergiových elektronů. Grafy ukazují relativní zastoupení pozitivně nabitých ionizovaných fragmentů molekuly $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Rozklad molekuly probíhá postupným odstraňováním jednotlivých CO skupin se specifickými maximy energií. Převzato z [33].

tato naměřená data dostatečně relevantní pro kvantitativní popis adsorbovaných prekursorů během depozice elektronovým svazkem. Zároveň je z těchto závislostí zřejmé, že je poněkud složité získat obecně jednoduchý účinný průřez, který by vhodně simuloval proces depozice. Z další dostupné literatury zabývající se interakcí již adsorbovaných molekul, např. uhlovodíků [34] nebo $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [35], s nízkoenergiovými elektrony vyplývá, že nejdůležitějšími procesy jsou disociace za vzniku neutrálu a aniontu a bipolární disociace.

2.2. TEORETICKÉ ZÁKLADY EBID

Energie potřebné k jejich uskutečnění se pohybují v rozmezí 30-150 eV [32]. Tyto studie jasně naznačují, že právě sekundární elektrony (SE) jsou nejdůležitější během procesu depozice. To z toho důvodu, že již zmiňované disociační procesy mají maxima účinných průřezů hluboko pod hranicí 1 keV, z čehož by mohlo vyplývat, že je depozice řízena výhradně nízkoenergiiovými elektrony. Nicméně úplně nevylučují podíl elektronů s vyššími energiemi na depozici. V typickém experimentu depozice elektronovým svazkem je ale v místě dopadu primárního svazku proudová hustota elektronů s energií vyšší než 1 keV velmi vysoká v porovnání s nízkoenergiiovými elektrony [36]. To znamená, že ačkoli je účinný průřez disociace vysokoenergetickými elektrony poměrně malý, absolutní počet těchto elektronů je dostatečně velký na to, aby podíl na výsledné depozici byl poměrně významný. Ve výsledku tedy není na toto téma zaveden jednotný názor v rámci výzkumu EBID a nové hypotézy jsou stále častěji ověřovány pomocí Monte Carlo simulací [37].

Nicméně obecně se dá říci, že právě sekundární elektrony hrají při depozici významnou roli. A to nejen při samotné disociaci molekul. Emise sekundárních elektronů výrazným způsobem ovlivňuje i nejmenší možnou velikost deponovaných struktur. Nápomocnými v této problematice mohou být Monte Carlo simulace interakčních objemů primárních svazků na křemíku [38]. Na obrázku 2.5a jsou uvedeny simulace trajektorií primárních elektronů (modře) po bodovém rastrování na povrchu křemíku pro energie 30 keV, 20 keV a 10 keV. Je zřejmé, že primární elektrony jsou rozptýleny ve vzorku i mimo oblast, kam dopadá elektronový svazek, což platí i pro emisi sekundárních elektronů. Pro vyšší energie primárních svazků je tento interakční objem větší a emise sekundárních elektronů probíhá na větší ploše. To v důsledku znamená, že bude k depozici docházet i v místech, kde primární svazek na vzorek nedopadá. Tato interakce sekundárních elektronů s molekulami prekursoru tedy hraje zásadní roli při určování nejmenší velikosti deponovaných struktur. Přestože stopy elektronových svazků mají běžné hodnoty v jednotkách nm, připravit depozit s takovými rozměry je při běžném experimentu EBID takřka nemožné. Tento jev je o to významnější při depozici vysokých nanopilířků. Jakmile se začne depozit vytvářet, stává se sám o sobě zdrojem sekundárních elektronů, což je schematicky znázorněno na obrázku 2.5b. Dochází tedy k depozici na celém povrchu pilířku, čímž dochází k rozšiřování spodní podstavy takové struktury (*base broadening*). Na obrázku 2.5c jsou zaneseny simulované časové vývoje rozměrů struktury připravené bodovou depozicí 200 keV primárním svazkem [39]. Ačkoli výška depozitu je úměrná době depozice, rozšiřování podstavy takové struktury se po určité době téměř zastaví. Ze začátku je rozšiřování způsobeno emisí sekundárních elektronů ze samotné struktury, ovšem po určitém čase nabude struktura takových rozměrů, že sekundární elektrony již nemají dostatečnou energii, aby unikaly na povrch struktury [36]. Obecně tento jev tedy znemožňuje plnou kontrolu nad morfologií deponovaných struktur.



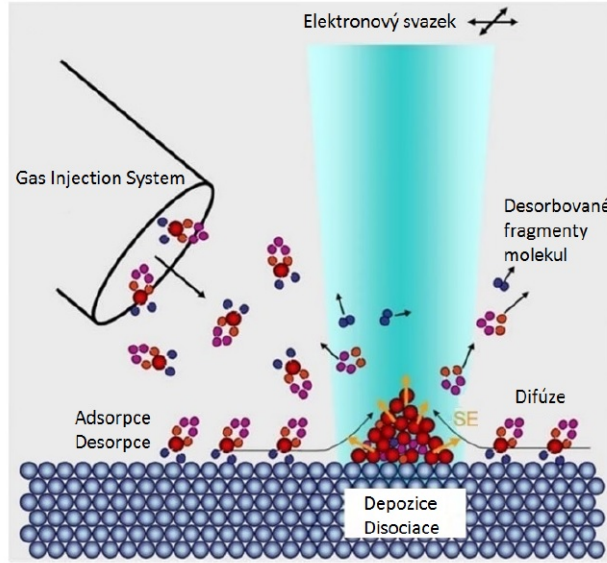
Obrázek 2.5: a) Monte Carlo simulace penetrační hloubky elektronového svazku o energiích 30 keV, 20 keV a 10 keV dopadajícího na křemíkový vzorek. Větší energie primárního svazku způsobují průnik primárních elektronů do větší hloubky. Převzato z [38]. b) Schematické znázornění průběhu bodové depozice. Primární elektrony jsou rozptylovány již v depozitu, který se stává zdrojem sekundárních elektronů, což způsobuje laterální růst struktury. Převzato a upraveno z [27]. c) Simulace růstu nanopilířku při bodové depozici energií primárních elektronů 200 keV na uhlíkové membráně včetně časových závislostí rozměrů (výška depozitu-kolečka, šířka depozitu-trojúhelníky). Převzato a upraveno z [39].

2.2.3. Interakce molekul prekurzoru s povrchem pevné látky

Molekuly prekurzoru, které jsou tryskami systému vstřikování plynů GIS dopraveny na vzorek, mohou s jeho povrchem interagovat několika způsoby (viz obrázek 2.6). Obecně nazýváme procesy na rozhraní plynné a pevné fáze látky adsorpcí. Ta může proběhnout dvěma způsoby na základě typu interakce mezi molekulou plynu a povrchem pevné látky. Prvním způsobem je fyzisorpce, jejíž podstatou je indukovaná dipólová interakce, jinými slovy je fyzisorpce způsobena van der Waalsovou silou. Fyzisorpce je považována za vratný děj s typickými energiemi mezi 0,1 eV a 0,5 eV [27]. Druhým způsobem interakce je chemisorpce, během které vzniká chemická vazba mezi molekulou a povrchem s energií vazby kolem 1 eV [27].

Dalším jevem, který je nutné brát v úvahu, je desorpce. Molekuly, které dosedají na povrch pevné látky, desorbují po určité relaxační době τ_a [17]. Tím je sníženo efektivní pokrytí povrchu vzorku molekulami prekurzoru, a je tedy dáno rovnováhou adsorpčních

2.2. TEORETICKÉ ZÁKLADY EBID



Obrázek 2.6: Diagram probíhajících jevů při depozici elektronovým svazkem. Molekuly prekursoru adsorbují na povrch pevné látky. Pokud nejsou molekuly prekursoru disociovány elektronovým svazkem během relaxační doby τ_a , desorbují z povrchu pryč. Dále může dojít k difúzi molekul po povrchu pevné látky. Převzato a upraveno z [27].

a desorpčních procesů. Zároveň pokud nedochází k dostatečně rychlé desorpci těkavých složek prekursoru po disociaci, mohou tyto části molekul zůstat uvězněny ve výsledném depozitu, čímž do značné míry ovlivňují jeho složení [17]. Desorpce ovšem nemusí být následována úplným opuštěním povrchu vzorku, ale může dojít k opakované adsorpci. Sérii takového chování obecně nazýváme difúzí molekuly po povrchu vzorku. Ta je pro metodu EBID důležitá z hlediska způsobu zásobení oblasti molekulami, kde je povrch vzorku rastrován elektronovým svazkem. Obecný popis tohoto procesu můžeme vyjádřit pomocí difúzní délky x [17]:

$$x^2 = 2D\tau_a, \quad (2.3)$$

kde D je difúzní koeficient daný vztahem:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_{\text{dif}}}{kT}\right), \quad (2.4)$$

kde D_0 je konstanta, E_{dif} aktivační energie, k Boltzmannova konstanta a T termodynamická teplota.

Během procesu depozice elektronovým svazkem je vliv difúze molekul po povrchu vzorku nezanedbatelným jevem. To z toho důvodu, že přísun molekul do exponované oblasti je v zásadě dvojího typu. Molekuly do oblasti rastrované elektronovým svazkem dosedají buď přímo z plynné fáze nebo do ní difundují z přilehlých oblastí. V závislosti na celkovém toku molekul z koncové trysky, teplotě vzorku a proudové hustotě může vždy jeden z těchto způsobů převládat. Pokud převládá zásobení molekul z plynné fáze, mají molekuly na celé exponované ploše stejnou pravděpodobnost adsorpce (a disociace). Pokud ovšem převládá povrchová difúze molekul, tak dochází k zásobení prekursoru z míst mimo exponovanou oblast. V takovém případě je molekula difundující do exponované oblasti disociována (či desorbována) s větší pravděpodobností hned na okraji této oblasti. To způsobuje nerovnoměrný růst materiálu, protože přísun molekul je jiný na okrajích, než ve středu oblasti [36].

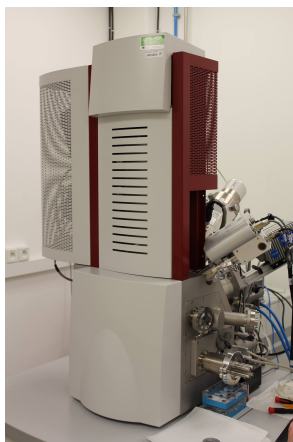
2.3. Přístrojové komponenty

Základní komponenty, jež jsou nezbytné pro realizaci metody EBID, můžeme shrnout do tří základních prvků: fokusovaný elektronový svazek, prekurzor obsahující molekuly/atomy určené k depozici a systém vstřikování plynu GIS. Následující odstavce podkapitoly 2.3 se těmito prvky věnují detailněji.

2.3.1. Elektronový svazek

Použití fokusovaného elektronového svazku při depozici metodou EBID se má nasnadě, jelikož energie takového svazku a následně vzniklých signálů (sekundární, zpětně odražené elektrony) jsou dostačující k narušení vazeb mezi atomy v molekulách prekurzorů adsorbovaných na povrch pevné látky. Typické vazební energie molekul se totiž pohybují v jednotkách až desítkách eV. Fokusovaný elektronový svazek jsem schopni dosáhnout v rastrovacím elektronovém mikroskopu (SEM - *Scanning Electron Microscope*), transmisním elektronovém mikroskopu (TEM - *Transmission Electron Microscope*) nebo v rastrovacím tunelovacím mikroskopu (STM - *Scanning Tunneling Microscope*). Z těchto typů zařízení je pro depozici elektronovým svazkem nejpoužívanější rastrovací elektronový mikroskop. Ten nejčastěji nabízí energie primárního svazku v rozmezí 1 keV - 30 keV. Proud a velikost stopy takových svazků se potom pohybuje v rozmezích od pA do nA, respektive od jednotek nm do stovek nm. Je nutno podotknout, že primární elektrony ve svazcích elektronových mikroskopů se podílí na disociaci molekul prekurzoru jen z velmi malé části (více viz odst. 2.2.2).

Experimentální zařízení využívané při experimentech v této práci je elektronový mikroskop označený SEM/FIB Lyra3 od společnosti TESCAN (obrázek 2.7). Mikroskop je vybaven elektronovým tubusem s Schottkyho katodou a iontovým tubusem s fokusovaným galiovým svazkem. Elektronový svazek disponuje energiemi 1 keV - 30 keV a nejmenší velikostí stopy v jednotkách nm (< 4 nm pro 30 keV). Mikroskop je dále vybaven detektorem rentgenového záření EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) a zejména systémem vstřikování plynů GIS, jež je schopen uchovávat nezávisle pět prekurzorů, ať k leptání či depozici.



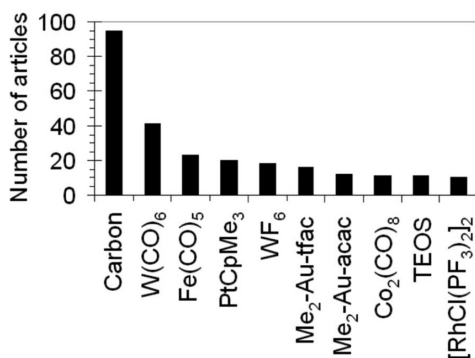
Obrázek 2.7: Rastrovací elektronový mikroskop SEM/FIB Lyra3 od společnosti TESCAN, který se nachází ve Sdílených laboratořích přípravy a charakterizace nanostruktur CEITEC VUT.

2.3. PŘÍSTROJOVÉ KOMPONENTY

2.3.2. Prekurzor

Při návrhu experimentu EBID je rozhodujícím faktorem výběr materiálu, který bude deponován. Od toho se následně odvíjí výběr chemické sloučeniny, která takový materiál obsahuje. V praxi je nejčastěji přistupováno k výběru chemických sloučenin ze seznamů prekurzorů pro CVD (*Chemical Vapour Deposition*) a ALD (*Atomic Layer Deposition*) metod. Avšak při samotném výběru vhodné chemické sloučeniny pro EBID je nutné se řídit několika důležitými požadavky, které na chemikálie klademe. Prvním takovým požadavkem je chemická stabilita sloučeniny během uskladnění, jelikož prekurzor (v kapalném, plynném či pevném skupenství) je běžně skladován v zásobníku přímo v elektronovém mikroskopu. Dále prekurzor přivádíme do vakuové komory elektronového mikroskopu. Z toho důvodu je nutné, aby se prekurzor ze zásobníku odpařoval úplně, tj. aby molekula prekurzoru v plynném skupenství byla stejná jako v pevném či kapalném skupenství, a pokud možno nezanechával zbytkové nečistoty. Navíc by nemělo docházet ke kontaminaci celého vakuového systému včetně důležitých součástí elektronového mikroskopu. Neméně důležitým požadavkem je následné chování prekurzoru během samotné depozice. Tou rozumíme rozklad molekuly prekurzoru elektronovým svazkem. Je zapotřebí, aby výsledkem takové reakce byla složka v pevném skupenství (depozit) a těkavá složka v plynném skupenství, která je odčerpána z komory mikroskopu. Kromě zmíněných požadavků je nutné brát na vědomí, že celý experiment probíhá ve vysokém vakuu (HV, v zařízeních SEM běžně 10^{-4} Pa) nikoli v ultravysokém vakuu (UHV, 10^{-5} - 10^{-10} Pa). To ve výsledku znamená, že se v komoře nachází nezanedbatelné množství zbytkové atmosféry. Tím je ovlivněn jeden z hlavních požadavků na výsledný depozit, kterým je chemická čistota.

Jak již bylo zmíněno výše, jednou z hlavních výhod je poměrně velké množství materiálů/prekurzorů, které splňují zmíněné požadavky a jsou tak vhodné pro použití k depozici fokusovaným elektronovým svazkem. Studie z roku 2008 ukazuje, které materiály jsou v této oblasti nejžádanější podle počtu publikovaných článků (viz graf 2.8) [36]. Z grafu je patrné, že nejběžněji studovaným produktem metody EBID je depozice uhlíku, jelikož se objevuje v elektronové mikroskopii ve formě kontaminace. Další hojně využívané prekurzory spadají do skupiny organokovových sloučenin, ve které se jedná zejména o karbonyly různých kovů (wolfram, kobalt, železo či nikl). Nejpoužívanějším anorganickým prekurzorem je fluorid wolframový WF_6 . Krátký přehled materiálů a jejich prekurzorů je v tabulce 2.9. Podrobnější seznamy používaných prekurzorů mohou být nalezeny v odborné literatuře např. v [27] nebo [17].



Obrázek 2.8: Seznam nejpoužívanějších prekurzorů pro depozici metodou EBID podle počtu publikovaných článků z roku 2008. Převzato z [36].

Materiál	Prekurzor
Al	$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$
Au	$\text{Me}_2\text{Au}(\text{tfac})$
C	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$
Co	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$
Cr	$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$
Cu	hfac-Cu-TMVS
Fe	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
GaAs	TMG a AsH_3
GaN	D_2GaN_3
Mo	$\text{Mo}(\text{CO})_6$
Ni	$\text{Ni}(\text{CO})_4$
Os	$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$
Pd	$\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2$
Pt	$\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$
Rh	$(\text{RhCl}(\text{PF}_3)_2)_2$
Ru	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$
Re	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$
Si	SiH_2Cl_2
Si_3N_4	N_2
SiO_x	TEOS
TiO_x	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$
W	$\text{W}(\text{CO})_6$
W	WF_6

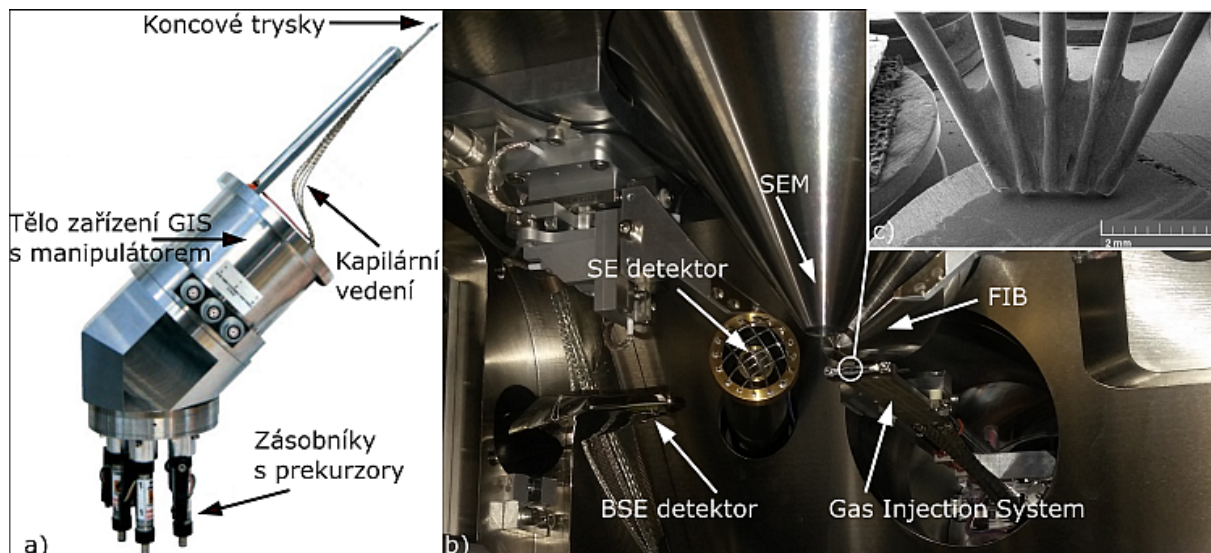
Obrázek 2.9: Přehledová tabulka materiálů k depozici metodou EBID a jejich příslušných prekurzorů. Převzato a upraveno z [17].

2.3.3. Systém vstřikování plynů GIS

Pro depozici elektronovým svazkem je obecně zapotřebí, aby byl prekurzor lokálně přiveden na povrch pevné látky pomocí systému vstřikování plynů GIS (samostatný modul zobrazen na obrázku 2.10a. Obvyklé uložení systému v rámci komory elektronového mikroskopu je uvedeno na obrázku 2.10b. Celé zařízení GIS se skládá ze tří hlavních součástí obsahující zásobník, ve kterém je skladován prekurzor, kapilární vedení a koncové trysky (viz obrázek 2.10c). V případě použití systému GIS je požadovaný prekurzor v zásobníku podle potřeby zahříván (prekurzory v pevné fázi) nebo ochlazován (např. SiO_2 , XeF_2) na doporučenou pracovní teplotu. Po dosažení pracovní teploty je prekurzor v plynné fázi odváděn ze zásobníku pomocí kapilárního vedení směrem ke koncové trysce, jež zajišťuje přísun prekurzoru na povrch vzorku. Pro některé plyny je obvykle upravována i teplota celého kapilárního vedení systému GIS, včetně výstupních trysek, nad pokojovou teplotu, aby se zabránilo nechtěnému ulpívání molekul prekurzoru na vnitřních stěnách systému GIS. Samotný přísun plynu je potom regulován pomocí systému ventilů uvnitř vedení, které zajišťují konstantní tok prekurzoru. Poloha vedení plynu s koncovými tryskami je poté v rámci komory mikroskopu ovládána pomocí motorizované jednotky. [38]

Během procesu depozice elektronovým svazkem je důležité, aby byl na povrch pevné látky přiváděn dostatečný počet nových molekul prekurzoru. Tok molekul prekurzoru

2.3. PŘÍSTROJOVÉ KOMPONENTY

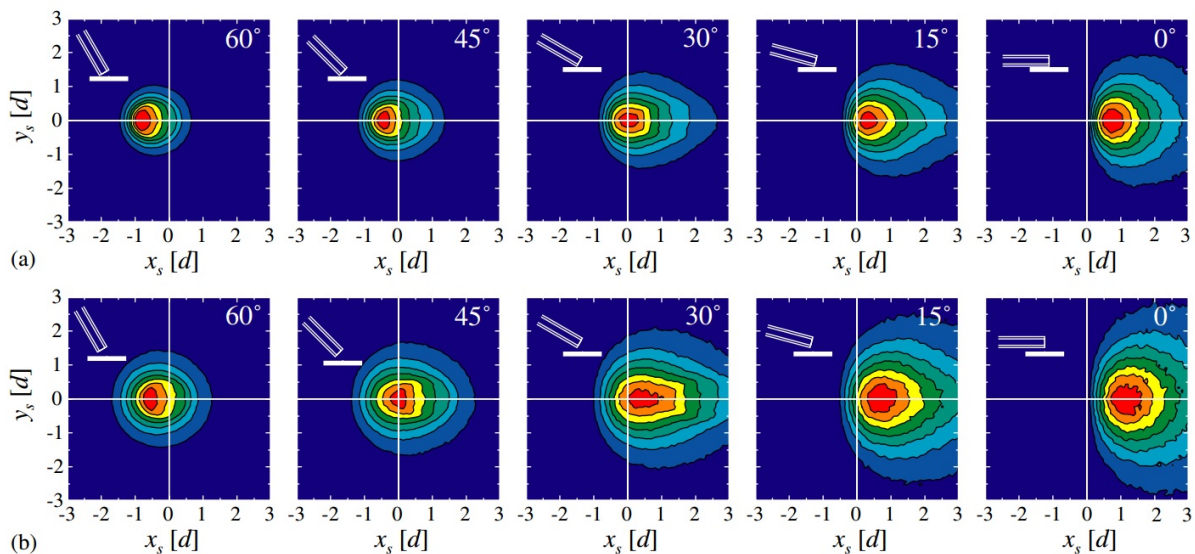


Obrázek 2.10: a) Kompletní zařízení Gas Injection System. Převzato z [38]. b) Umístění zařízení GIS v rámci komory elektronového mikroskopu. c) Detail koncových trysek.

potom závisí zejména na geometrii trysky systému GIS, ze které jsou vypouštěny. Koncová tryška má často tvar dutého válce s obvyklým vnitřním průměrem 400-500 μm . Koncové trysky jsou osově vychýleny od osy fokusovaného elektronového svazku z důvodu zabránění stínění dopadu primárních elektronů na povrch vzorku. Na jak velké ploše vzorku je následně prekursor rozprostřen závisí na toku molekul z koncové trysky, úhlu dopadu a vzdálenosti konce trysek od povrchu vzorku. U válcových trysek se určuje rovnoměrný tok molekul na výstupu podle kinetické teorie plynů pomocí vztahu (v jednotkách molekul na jednotku plochy a čas)[27]:

$$J = P N_A (2\pi M R T)^{-1/2} 4D/3L, \quad (2.5)$$

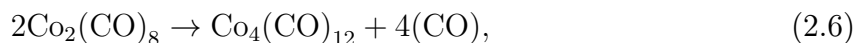
kde P je tlak uvnitř vakuové komory mikroskopu, N_A je Avogadrova konstanta, R molární plynová konstanta, M molární hmotnost molekuly plynu a T termodynamická teplota. Hodnoty D a L poté popisují geometrii trysky, kde D je konstantní vnitřní průměr trysky a L její délka. Aby platil vztah pro rovnoměrný tok, musí být navíc splněna podmínka, že $D \ll L$. Výsledné pokrytí povrchu vzorku molekulami prekursoru může být určeno buďto experimentálně nebo pomocí počítačové simulace [37]. V případě experimentu se konkrétně jedná o lokální chemickou depozici z plynné fáze, během které je prekursor přiváděn na zahřívaný vzorek [41]. Na obrázku 2.11 je poté uvedena simulace toků molekul prekursoru v různých konfiguracích koncových trysek vzhledem k povrchu vzorku. Přitom obrázek 2.11a ukazuje pozice trysek téměř v kontaktu s povrchem vzorku a na obrázku 2.11b jsou trysky ve výšce 100 μm . Z praktického hlediska ovšem v komerčních přístrojích SEM nelze tento úhel měnit, pokud je v zájmu experimentu zachování kolmého dopadu elektronového svazku. V elektronovém mikroskopu TESCAN Lyra3 je umístění trysek realizováno takovým způsobem, že při depozici elektronovým svazkem (kolmý dopad svazku na vzorek) svírají trysky s povrchem vzorku 15°. Nejvýhodnější vzdálenost trysek od středu kreslicího pole, zajišťující optimální tok molekul, je tedy ve stovkách mikrometrů.



Obrázek 2.11: Simulace optimálního toku molekul z koncových trysek systému GIS v závislosti na úhlu koncové trysky vzhledem k povrchu vzorku. Červená oblast znázorňuje největší tok molekul. a) Trysky jsou v těsném kontaktu s povrchem. b) Trysky jsou umístěny ve výšce 100 μm nad povrchem. Převzato z [41].

2.4. Depozice $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

V této části se blíže zaměříme na prekursor použitý v této diplomové práci. Jedná se o organokovovou sloučeninu oktakarbonylu dikobaltu $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ v podobě oranžového prášku, která je v oblasti depozice elektronovým svazkem jednou z častěji používaných. A to i přesto, že úplně nesplňuje některé požadavky obecně kladené na prekursor, které byly diskutovány v podkapitole 2.3.2. Obecně karbonylové prekursorů totiž nejsou úplně stabilními sloučeninami. To z toho důvodu, že již za pokojové teploty samovolně uvolňují CO skupiny. Pro prekursor $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ se tento děj odehrává v rámci polymerizace do složitějších komplexů [40]:



přičemž teplotní okno pro tuto reakci je 20 °C - 80 °C [42]. Tato reakce tedy probíhá i při uskladnění prekursoru v zásobníku v elektronovém mikroskopu. Důkazem průběhu této reakce jsou pozorované usazeniny černého prášku na vnitřních stěnách zásobníku [42]. Tento jev byl pozorován i během experimentů v rámci této diplomové práce. Dále dochází vlivem polymerizace k situaci, kdy zásobník není plně vyprázdněn, ale depozice již neprobíhá, jelikož byl všechn oktakarbonyl dikobalt polymerizován do složitějšího komplexu. V našem případě jsme pozorovali pouze tvorbu krusty pod výpustí v zásobníku. To ovšem také vedlo ke znemožnění depozice. Z toho důvodu byl obsah zásobníku často měněn a navíc byl zásobník vždy skladován mimo elektronový mikroskop, a to nejlépe při teplotách kolem 10 °C.

I přes tyto poněkud nepříznivé vlastnosti je prekursor $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ hojně využíván zejména pro magnetické aplikace. Vzhledem k tomu je důležité mít představu o složení výsledných depozitů, jelikož se nejedná o čistý kobalt. Dostupná literatura se v tomto ohledu poněkud rozchází. Pravděpodobně nejrozsáhlejší závislost atomárního složení provedl Utke a kol. [42]. V jejich experimentu zkoumali depozici metodou EBID pro různé

2.4. DEPOZICE $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

proudy primárního svazku od 20 pA do 3 μA . Výsledek experimentu ukázal, že se atomární koncentrace kobaltu pohybuje v závislosti na proudu svazku od 18 % Co pro 20 pA až po 82 % Co pro 3 μA . Dále pak Fernández-Pacheco a kol. provedli obdobný experiment [43]. Jejich výsledky se ovšem do značné míry liší neboť udávají naměřené atomární koncentrace pro kobalt téměř výhradně nad 80 % Co a to pro různé kombinace parametrů. Takových výsledků dosáhla pouze tato skupina a sami tuto skutečnost ve své publikaci uvádějí. Jako možné vysvětlení přitom předkládají použití autoemisního zdroje elektronů oproti termoemisnímu zdroji použitým v předchozím případě. Autoemisní zdroje jsou schopny fokusovat elektronový svazek na menší stopy, čímž by při větších proudtech (nA) mohlo docházet k většímu lokálnímu ohřevu vzorku a tudíž i rychlejší disociaci prekursoru $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [43]. Srovnání námi získaných hodnot atomární koncentrace kobaltu s výsledky z dostupné literatury je uvedeno v podkapitole 3.4.

3. Příprava struktur pomocí EBID

Následující kapitola se věnuje přípravě struktur pomocí metody EBID. Jsou zde diskutovány vlivy expozičních parametrů na průběh a výsledek depozice. Výsledné depozity byly charakterizovány metodou AFM na Rastrovacím sondovém mikroskopu Dimension Icon od společnosti Bruker. Zároveň byly podrobeny analýze chemického složení metodou EDX pomocí analyzátoru Quantax od společnosti Bruker, kterým je vybaven elektronový mikroskop TESCAN Lyra3. Obě tato zařízení se nachází ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur CEITEC VUT.

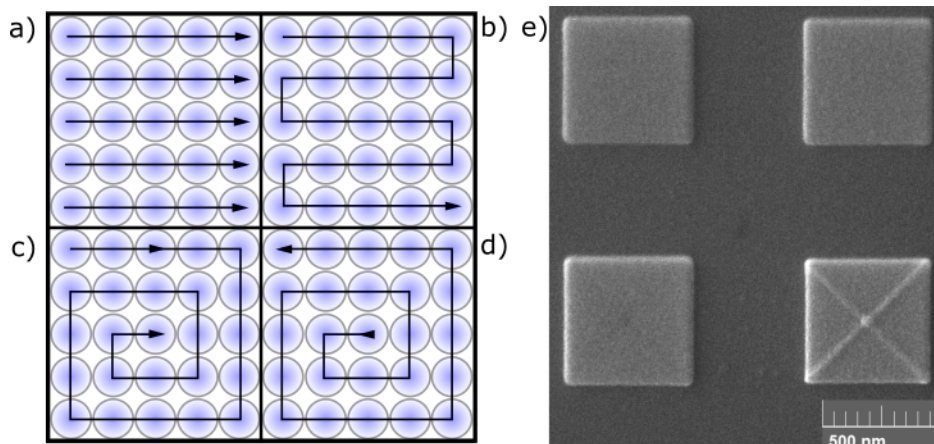
3.1. Expoziční parametry

V kapitole 2 bylo diskutováno mnoho jevů a parametrů, které mohou mít na proces depozice elektronovým svazkem vliv. Ovšem z praktického hlediska je většina těchto parametrů neznámá (relaxační doba molekuly na povrchu, energie vazeb v molekule prekurzoru, atd.) či neměnitelná (např. geometrie trysek systému GIS). Následující část tedy diskutuje volbu vhodných expozičních parametrů, jejichž variací může uživatel ovlivňovat podmínky depozice a minimalizovat vlivy nežádoucích jevů. Veškeré prezentované struktury byly připraveny pomocí elektronového mikroskopu SEM/FIB Lyra3 od společnosti TESCAN. Ve všech případech byl použit prekurzor $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a prezentované struktury byly připraveny autorem, pokud nebude uvedeno jinak.

3.1.1. Rastrovací strategie

Vytváření struktur pomocí depozice fokusovaným svazkem je obstaráváno pomocí ovládacího programu mikroskopu. V něm má uživatel možnost vykreslovat objekty definovaných velikostí a tvarů do kreslicího pole. Plocha takového kreslicího pole je tvořena plošnými elementy - pixely, které jsou maticově uspořádány. Velikost takového pixelu je dána velikostí stopy elektronového svazku. Pixely, které tvoří oblast, na které chceme deponovat, jsou následně exponovány elektronovým svazkem na povrchu vzorku za přítomnosti molekul prekurzoru. Rastrovací strategií poté rozumíme typ trajektorie, podél které jsou pixely exponovány, tj. způsob přeběhu svazku. Princip je stejný, jako při pouhém zobrazování elektronovým svazkem, kdy je zobrazovaná oblast rastrována řádek po řádku a každému jednotlivému pixelu je následně přiřazena informace o signálu sekundárních a zpětně odražených elektronů. Ovšem při zobrazování je způsob rastrování neměnný. Při vykreslování objektů je možné ale tento způsob přeběhu svazku změnit. Typické způsoby přeběhu svazku jsou schematicky nakresleny na obrázku 3.1. Elektronový svazek může buďto rastrovat každý řádek ve stejném směru, tzv. zpětný chod (*flyback*), kdy je při chodu svazku ve směru opačném svazek zacloněn (obrázek 3.1a). Dalším způsobem je způsob přeběhu „cik-cak“ (obrázek 3.1b), kde dochází na konci každého řádku ke zvratu směru svazku. Další možné, ale méně používané strategie zahrnují rastrování po spirále a to buď zevnitř ven nebo zvenku dovnitř. První dva způsoby jsou nejčastěji používány u čtyřúhelníkových struktur, zatímco rastrování po spirále je častější u kruhových struktur.

3.1. EXPOZIČNÍ PARAMETRY

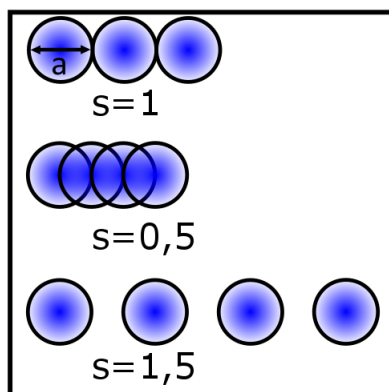


Obrázek 3.1: Běžně používané způsoby přeběhu elektronového svazku. a) Zpětný chod, při kterém je v rámci exponované oblasti rastrován každý řádek ve stejném směru. b) Způsob přeběhu svazku „cik-cak“. Na konci každého řádku dochází ke změně směru rastrování. c) Rastrování po spirále směrem zvenku dovnitř. d) Rastrování po spirále směrem zevnitř ven. e) Kobaltové depozity připravené pomocí následujících parametrů: energie svazku 15 keV, proud 430 pA. Rastrovací strategie jsou totožné jako na obrázku 3.1a-d.

Pro názornost byly připraveny čtvercové depozity s délkou strany 500 nm, jež byly připraveny shodnými parametry depozice vyjma způsobu přeběhu svazku. Jak je patrné z obrázku 3.1e, žádný významný rozdíl v podobě depozitů pro zpětný chod a způsob „cik-cak“ není. Rozdíl existuje pouze v podobě délky celkového depozičního času v případě, že jsou struktury připraveny stejnou dávkou elektronů. Čas depozice pro zpětný chod se zvyšuje právě z důvodu odclonění svazku při samotném zpětném chodu. Taková situace pro způsob „cik-cak“ nenastává a tedy z důvodu snížení celkového času depozice je způsob „cik-cak“ pro čtvercové struktury využíván nejčastěji. Dále je zřejmé, že rastrování po spirále oběma uvedenými způsoby vyvolává nerovnoměrný růst v rámci plochy depozitu. V případě rastrování po spirále způsobem zevnitř ven by mohlo docházet k tomu, že při změně směru rastrování (úhlopříčky čtverce) zde svazek setrvá delší dobu, což vede k většímu nadeponovanému množství materiálu. Ovšem fakt, že ke stejnému jevu nedochází v případě, kdy je spirála rastrována zvenku dovnitř, ukazuje spíše na softwarový problém.

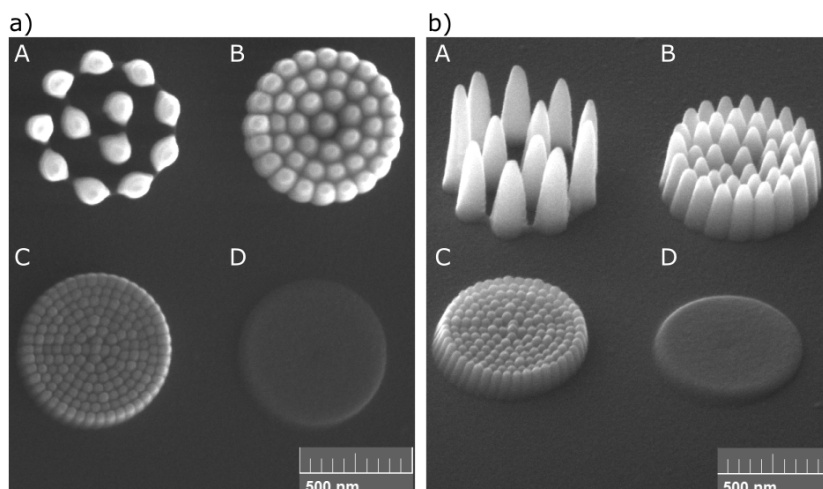
3.1.2. Rozteč bodů rastru

Mezi další parametry spjaté s kreslícím polem patří rozteč bodů rastru s (*spacing*). V minulé části bylo vysvětleno, jak se plocha, na které exponujeme povrch pevné látky za přítomnosti prekurzoru, sestává z jednotlivých pixelů (velikost stopy svazku a). Přitom předpokládáme, že stopa svazku má gaussovské rozdělení intenzity (rozdělení intenzity na ploše pixelu). S tímto faktem následně souvisí možnost nastavení rozteče jednotlivých bodů rastru, jinými slovy nastavení vzájemného překryvu sousedních pixelů. Znázornění způsobu nastavení překryvu pixelů je zobrazeno na obrázku 3.2. Hodnoty rozteče $s < 1$, nastavují různou míru překrytí pixelů a hodnoty $s > 1$ od sebe jednotlivé pixely odsazují. Stopa svazku a rozteč bodů jsou svázány tzv. expozičním krokem $b = sa$, který udává vzdálenosti středů pixelů. Ve výsledku tedy čím větší hodnotu rozteče nastavíme, tím bude plochu definované struktury pokrývat méně pixelů.



Obrázek 3.2: Příklady nastavení rozteče s . Hodnota rozteče $s = 1$ znamená nejtěsnější pokrytí plochy pixely bez jejich vzájemného překrytí. Hodnoty rozteče menší než 1 poté znamenají různou míru vzájemného překrytí a hodnoty rozteče větší než 1 již od sebe odsazují sousední pixely.

Názorná ukázka takového jevu je zobrazena na obrázku 3.3a. Zde byly připraveny čtyři kruhové struktury o poloměru $r = 300$ nm pomocí energie svazku 15 keV, proudu svazku 400 pA a rastrovací strategií „cik-cak“. Všechny čtyři struktury byly exponovány po shodnou dobu 2 minut. Hodnoty rozteče byly poté nastaveny postupně 20, 10, 5 a 1 pro struktury A, B, C a D. To znamená, že přibližné počty pixelů pro jednotlivé struktury mají následující hodnoty: A 12 pixelů, B 42 pixelů, C 200 pixelů a D 4870 pixelů. Z obrázku je patrné, že se zvětšující se hodnotou rozteče se začíná plocha kruhové struktury štěpit na jednotlivé pilířky, které reprezentují jednotlivé pixely, ačkoli mají všechny čtyři struktury nastavenou shodnou plochu v kreslicím poli. Jak je vidět u struktury A, efektivní exponovaná plocha je daleko menší, než u struktury D. Tudíž shodný expoziční čas nám nezaručuje konstantní dávku náboje na plochu, což způsobuje, že jsou struktury s větší hodnotou rozteče vyšší.

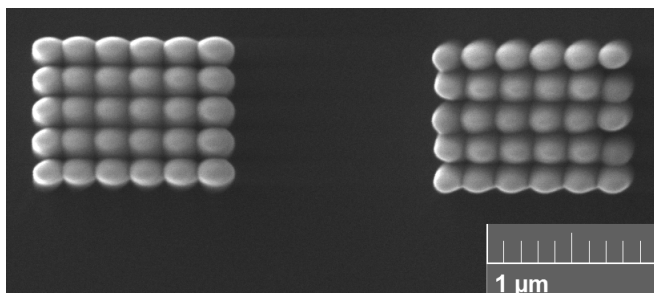


Obrázek 3.3: a) Kruhové struktury o poloměru $r = 300$ nm připravené s různými hodnotami rozteče. Použité expoziční parametry: energie svazku 15 keV, proud svazku 430 pA, expoziční čas 2 minuty pro všechny struktury a hodnoty rozteče 20, 10, 5 a 1 postupně pro struktury A, B, C a D. b) Totožné struktury pozorované pod úhlem 35 stupňů.

Pokud se vrátíme ke způsobu přeběhu svazku a nastavíme vysokou hodnotu rozteče pixelů, můžeme zvýraznit, jakým způsobem dochází k rastrování. Na obrázku 3.4 byly

3.1. EXPOZIČNÍ PARAMETRY

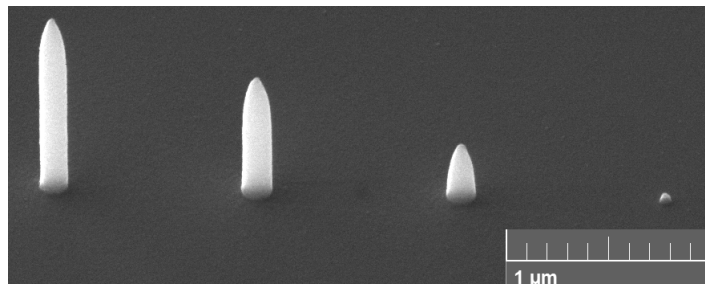
připraveny dvě čtyřúhelníkové struktury pomocí zpětného chodu (nalevo) a způsobu „cik-cak“ (napravo). Za povšimnutí stojí uspořádanost pixelů v rámci struktury, která se jeví daleko pravidelnější pro způsob přeběhu svazku zpětným chodem. U způsobu „cik-cak“ jsou jednotlivé řádky vzájemně posunuty a zároveň v bodech zvratu směru svazku jsou si blíží, než na opačném konci. Tento jev je ovšem pozorovatelný pouze při použití vysoké hodnoty rozteče a zaniká pro běžně používané hodnoty ($s \leq 1$).



Obrázek 3.4: Čtyřúhelníkové struktury připravené pomocí rozdílného způsobu přeběhu svazku a vysoké hodnoty rozteče $s = 10$. U struktury nalevo byl použit zpětný chod přeběhu a u struktury napravo způsob „cik-cak“. Způsob rastrování způsobuje různou míru uspořádanosti pixelů.

3.1.3. Prodleva svazku v bodě

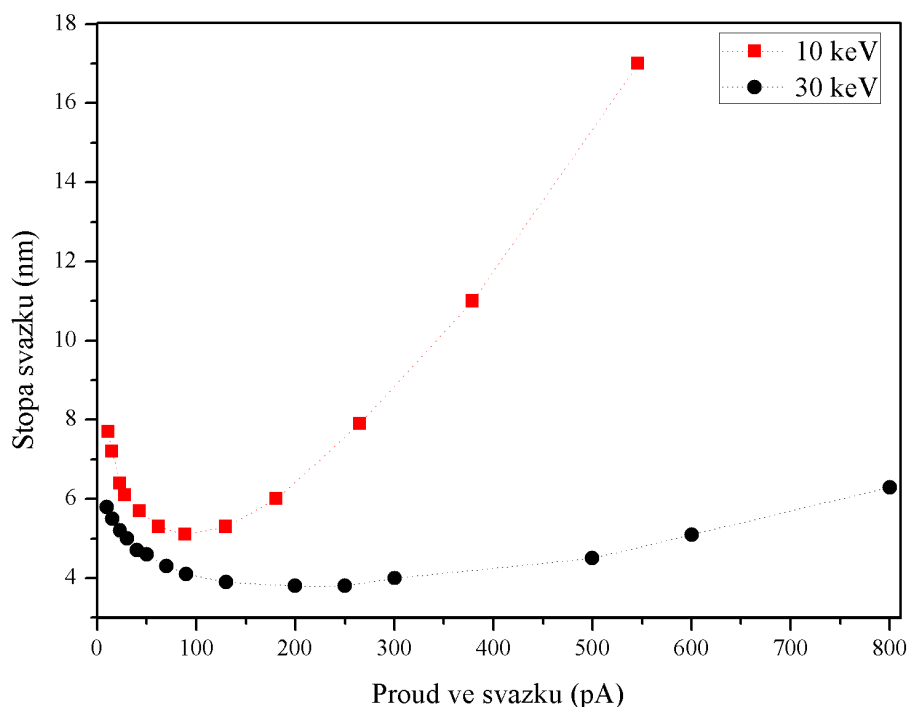
Plocha, na které chceme deposit vytvářet, je tedy složena z jednotlivých pixelů, které jsme v rámci této plochy schopni rastrovat různým způsobem. Rovněž jsme schopni volit hustotu těchto pixelů. Dalším podstatným parametrem je doba, kterou elektronový svazek setrvává na každém pixelu - prodleva svazku v bodě (*dwell time*). Z teoretického pohledu by taková doba měla být menší, než je doba setrvání molekuly na povrchu vzorku, tj. než dojde k její desorpci [36]. Tím by mělo zajištěno rovnoměrnější pokrytí povrchu vzorku prekurzorem během depozice a tudíž i větší výtěžek materiálu. Pokud jako příklad vezmeme bodovou depozici (expoziční jediného pixelu), pak prodleva svazku v bodě je shodná s celkovým expozičním časem. Z toho je zřejmé, že čím déle bude pixel exponován, tím vyšší deposit bude, jak je vidět na obrázku 3.5. Ovšem tvrzení, že s větší prodlevou svazku v bodě úměrně roste i výtěžek materiálu, už neplatí při depozici plošných struktur. Toto je blíže vysvětleno v následující podkapitole 3.2 na depozitech charakterizovaných pomocí AFM. V případě, že neexponujeme jediný pixel, promlouvá do celkového expozičního času navíc doba, během které je elektronový svazek odcloněn mezi jednotlivými přeběhy svazku přes exponovanou plochu (*refresh time*).



Obrázek 3.5: Příklad bodové depozice s jinou dobou prodlevy svazku v bodě. Pilířky byly exponovány po dobu 70 s, 45 s, 23 s a 2,5 s.

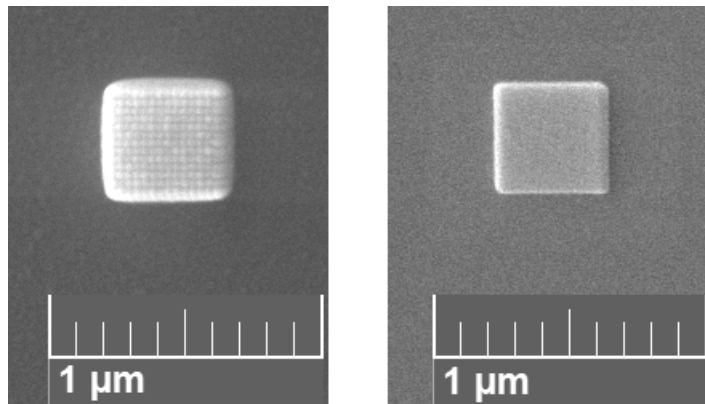
3.1.4. Proud elektronového svazku

Mezi základní charakteristiky elektronového svazku patří jak energie svazku, tak proud ve svazku. Kombinace těchto dvou parametrů ovlivňuje zejména velikost stopy svazku. Přehled o této hodnotě nám poskytuje samotný ovládací software mikroskopu, jež tyto hodnoty dopočítává pomocí technologie *In Flight Beam Tracing* [38]. Příklad závislosti velikosti stopy svazku na elektronovém proudu je uveden v grafu 3.6 pro dvě různé hodnoty energie svazku 10 keV a 30 keV. Pro srovnání uvedme, že nejmenší průměr stopy svazku pro energii 10 keV nabývá hodnoty 5,1 nm pro elektronový proud 90 pA a pro energii 30 keV nabývá hodnoty 3,8 nm pro proudy 200 - 250 pA. Vliv velikosti stopy svazku při depozici je ukázán na obrázku 3.7. Dva depozity byly exponovány totožným proudem 400 pA po dobu 2 minut s hodnotou rozteče $s = 3$ avšak rozdílnou energií svazku. To způsobí různé zaostření elektronového svazku a zároveň změnu průměru stopy svazku. U připravené struktury nalevo byl průměr stopy svazku 20 nm a u struktury napravo 4 nm. Velká hodnota stopy v kombinaci s velkou hodnotou rozteče potom způsobí, že na ploše depozitu je viditelná podoba rastru.



Obrázek 3.6: Závislost průměru stopy primárního svazku na elektronovém proudu pro dvě hodnoty energie svazku 10 keV a 30 keV vypočtená ovládacím programem mikroskopu TESCAN Lyra3. Nejmenší hodnota stopy svazku pro 10 keV má hodnotu 5,1 nm pro hodnotu proudu ve svazku 90 pA. Pro 30 keV nabývá nejmenší hodnota stopy svazku 3,8 nm pro hodnoty proudu 200 - 250 pA.

3.1. EXPOZIČNÍ PARAMETRY



Obrázek 3.7: Příklad vlivu velikosti stopy elektronového svazku na depozici. Použity byly následující expoziční parametry: proud 400 pA, hodnota rozteče 3 a doba prodlevy svazku v bodě byla nastavena na 3 μs. Velikost stopy svazku byla 20 nm při depozici struktury nalevo a 5 nm při depozici struktury napravo. Toho bylo dosaženo použitím jiné energie svazku při stejném proudu: 10 keV (nalevo) a 30 keV (napravo).

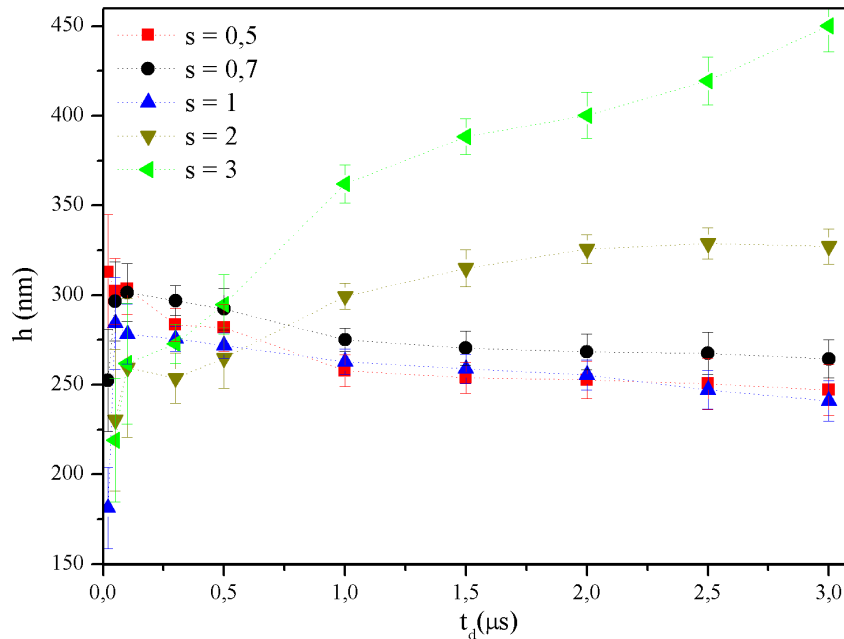
Elektronový proud také udává počet nabitých částic, které dopadnou během depozice na exponovanou plochu. Takový údaj běžně nazýváme elektronovou dávkou D a udáváme jej v $\text{nC}/\mu\text{m}^2$. Dávku připadající na jeden pixel určíme jako:

$$D = \frac{It_d N}{a^2} \quad (3.1)$$

kde I je elektronový proud ve svazku, t_d doba prodlevy svazku v bodě, N počet přeběhů a a^2 plocha pixelu.

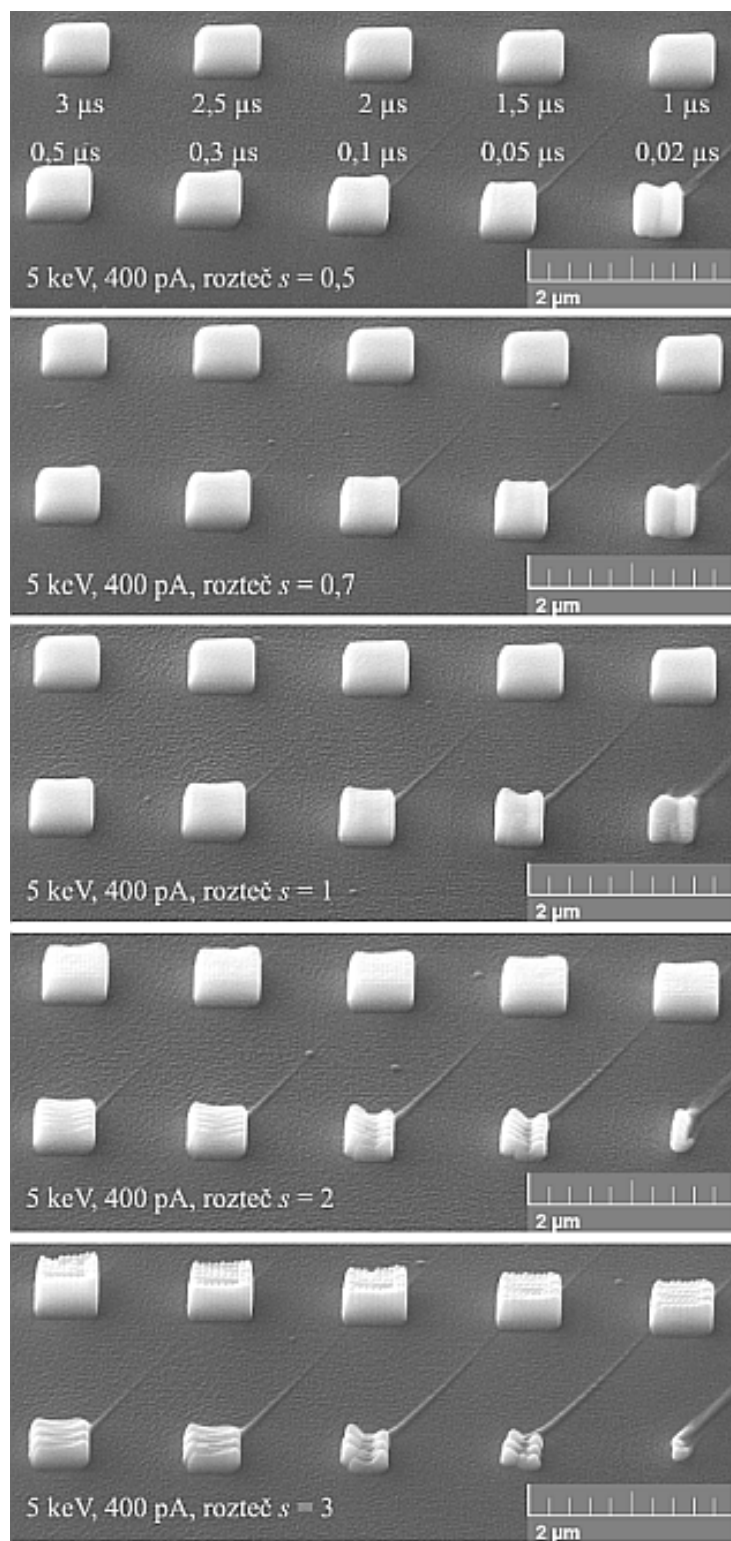
3.2. Charakterizace růstu Co struktur pomocí AFM

Při depozici elektronovým svazkem je z praktického hlediska podstatné, aby proces probíhal v rámci možností co nejrychleji a aby výsledná kvalita deponovaných struktur byla co největší. Při využití deponovaných struktur v mikro- a nanotechnologiích je nejpodstatnějším parametrem dodržení geometrie struktury z hlediska konstantní výšky depozitu po jeho celé ploše či dodržení požadovaných rozměrů. Pro tyto účely byl navržen následující experiment, pomocí kterého bude možné určit vhodné hodnoty prodlevy svazku v bodě a rozteče pro zvolené hodnoty energie svazku a proudu elektronů ve svazku. Pro tyto účely byly zvoleny hodnoty kinetické energie elektronů ve svazku 5 keV, 10 keV, 20 keV a 30 keV. Pro názornost o podobě experimentu jsou struktury připravené pomocí 5 keV zobrazeny na obrázku 3.9. Proud elektronů ve svazku byl na základě předchozích zkušeností zvolen 400 pA. Velikost stopy se přitom pohybuje od 4 nm pro 30 keV, až po 20 nm pro 5 keV. Pomocí metody AFM byly určeny střední výšky deponovaných struktur v závislosti na hodnotách prodlevy svazku v bodě t_d 0,02 μ s, 0,05 μ s, 0,1 μ s, 0,3 μ s, 0,5 μ s, 1 μ s, 1,5 μ s, 2 μ s, 2,5 μ s a 3 μ s. Zároveň bylo použito pěti různých hodnot rozteče s : 0,5, 0,7, 1, 2 a 3. Naměřená topografická data jsou zanesena v grafech 3.8, 3.10, 3.11 a 3.12. Vykreslovány byly čtvercové objekty s velikostí strany 500 nm. U všech struktur byl použit způsob přeběhu svazku „cik-cak“. Celková dávka elektronů na plochu struktur byla zachována konstantní, a to $D = 310 \text{ nC}/\mu\text{m}^2$. Struktury byly deponovány na křemíkové vzorky s krystalografickou orientací (100) a nativní vrstvou SiO_2 . Ty byly před experimentem zbaveny nežádoucích nečistot postupným namočením do acetonu a isopropylalkoholu a ponecháním v ultrazvukové lázni. Komora elektronového mikroskopu byla před experimentem dekontaminována pomocí plazmatického čištění po dobu 5 minut. Depozice byla vždy zahájena po dosažení tlaku v komoře mikroskopu 10^{-4} Pa . Podkapitola 3.2 pokračuje diskusí získaných dat.

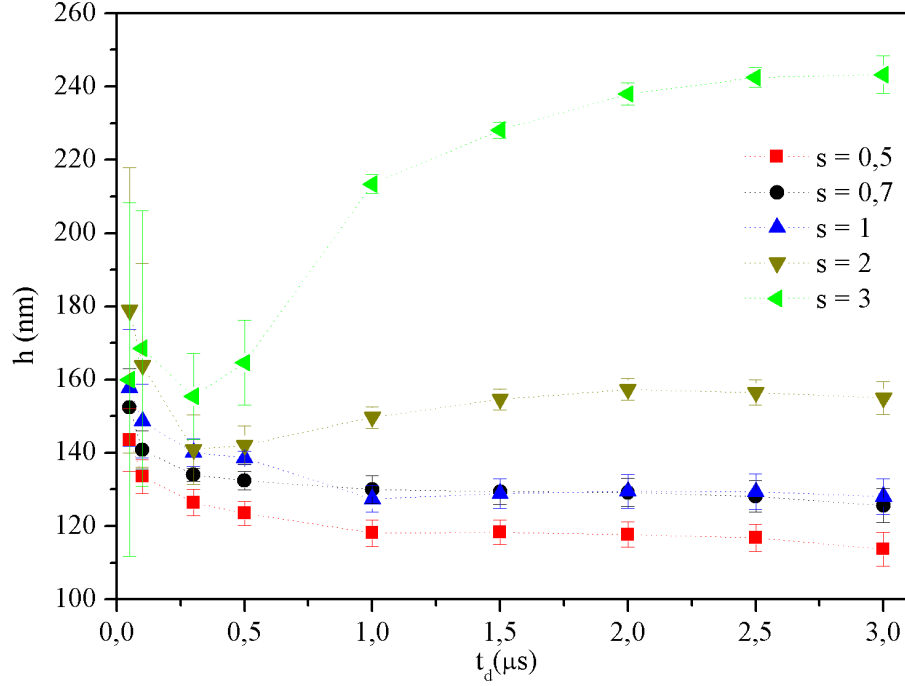


Obrázek 3.8: Naměřená topografická data pro připravené čtvercové depozity pomocí energie svazku 5 keV. Střední výška depozitů je vynesena v závislosti na hodnotě doby prodlevy svazku v bodě t_d pro pět různých hodnot rozteče s .

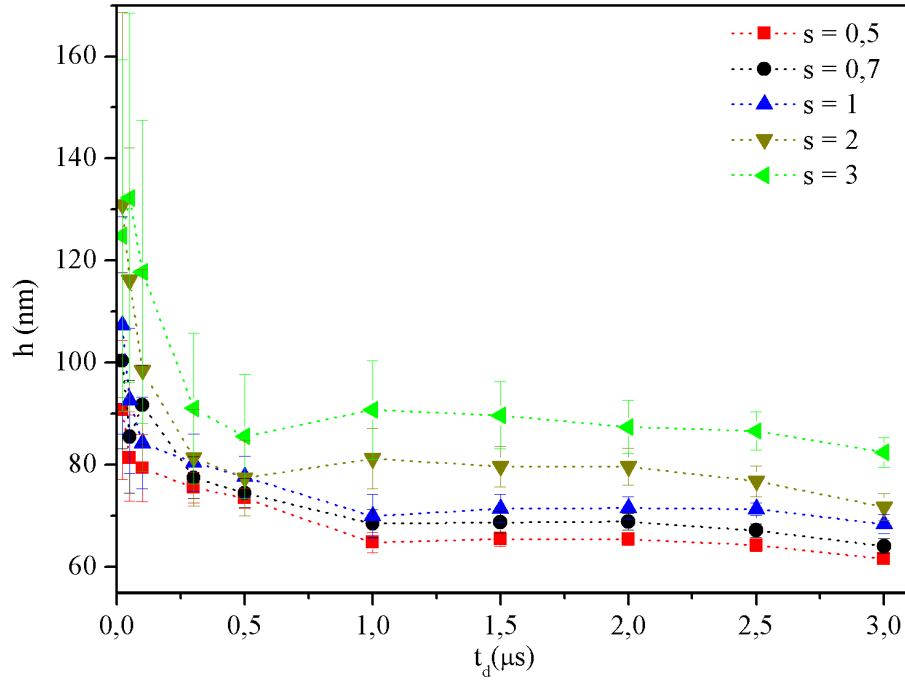
3.2. CHARAKTERIZACE RŮSTU CO STRUKTUR POMOCÍ AFM



Obrázek 3.9: Série čtvercových depozitů s délkou strany 500 nm připravených pro analýzu metodou AFM. Depozice byla provedena následujícími parametry: energie svazku 5 keV, proud 400 pA, velikost stopy svazku 13 nm a způsob přeběhu svazku „cik-cak“. Dále bylo pro každou skupinu odpovídající jedné hodnotě rozteče s (viz obrázek) použito deset různých hodnot prodlevy svazku v bodě t_d 0,02 μ s, 0,05 μ s, 0,1 μ s, 0,3 μ s, 0,5 μ s, 1 μ s, 1,5 μ s, 2 μ s, 2,5 μ s a 3 μ s. SEM snímky jsou pořízené pod úhlem 55°.

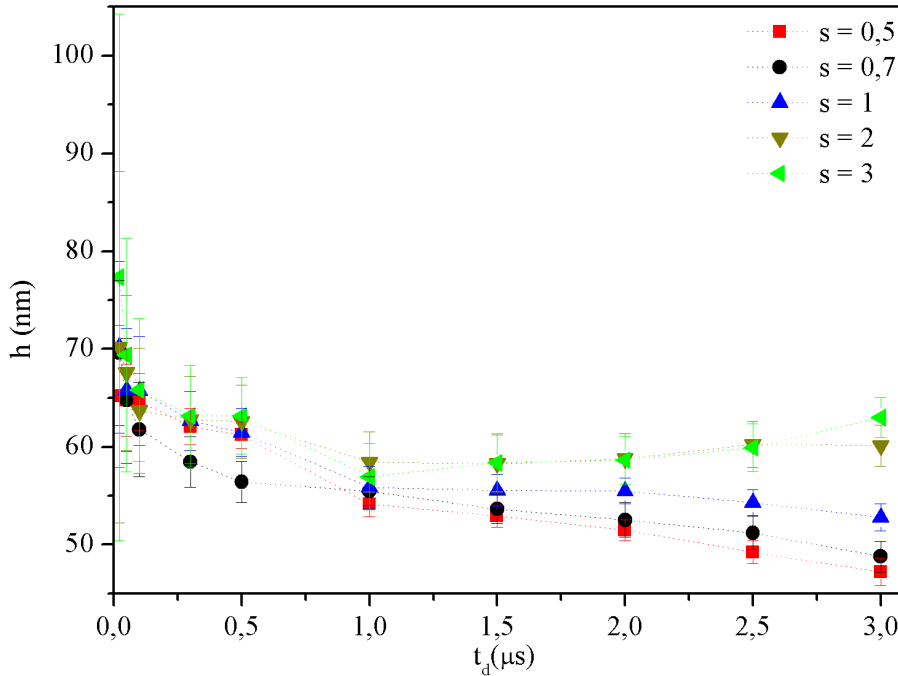


Obrázek 3.10: Naměřená topografická data pro připravené čtvercové depozity pomocí energie svazku 10 keV. Střední výška depozitů je vynesena v závislosti na hodnotě doby prodlevy svazku v bodě t_d pro pět různých hodnot rozteče s .



Obrázek 3.11: Naměřená topografická data pro připravené čtvercové depozity pomocí energie svazku 20 keV. Střední výška depozitů je vynesena v závislosti na hodnotě doby prodlevy svazku v bodě t_d pro pět různých hodnot rozteče s .

3.2. CHARAKTERIZACE RŮSTU CO STRUKTUR POMOCÍ AFM

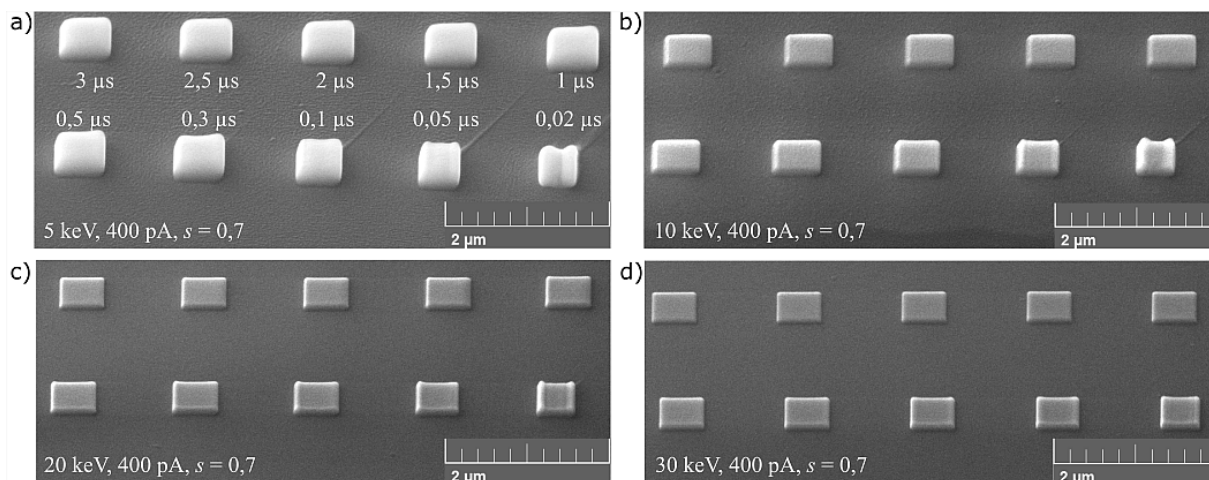


Obrázek 3.12: Naměřená topografická data pro připravené čtvercové depozity pomocí energie svazku 30 keV. Střední výška depozitů je vynesena v závislosti na hodnotě doby prodlevy svazku v bodě t_d pro pět různých hodnot rozteče s .

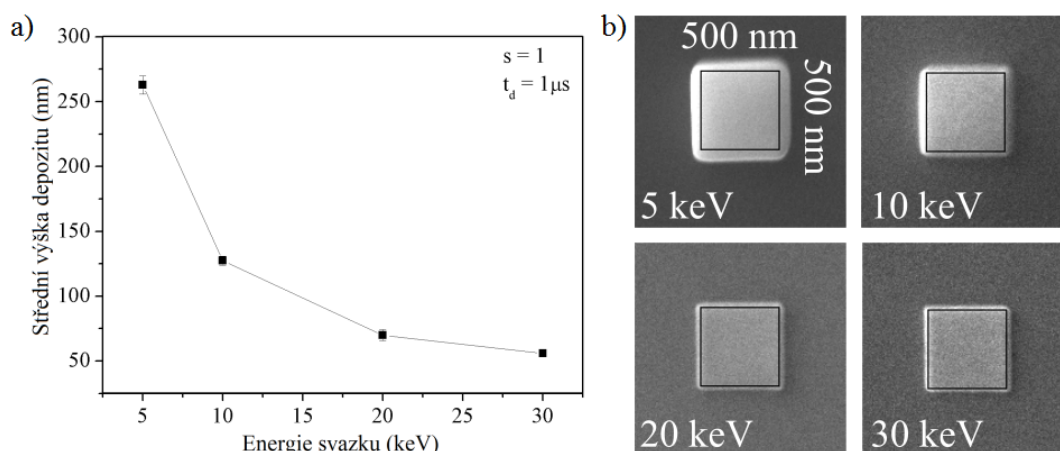
3.2.1. Diskuse

Na základě topografických dat z měření metodou AFM v kombinaci s SEM snímky jsme schopni určit vhodné parametry depozice. Nejprve se zaměříme na vliv použité energie primárního svazku. Jak již plyne ze závislostí středních výšek v grafech 3.8, 3.10, 3.11 a 3.12, je výtěžnost materiálu z depozice větší s klesajícím hodnotou energie svazku. SEM snímek 3.13 zachycuje porovnání podoby depozitů pro různé energie svazku. Pokud se podíváme na konkrétní případ pro hodnotu rozteče $s = 1$ a prodlevy svazku v bodě $t_d = 1 \mu s$ (graf 3.14a), vidíme, že při změně energie svazku z 5 keV ($h = 263 \text{ nm}$) na 10 keV ($h = 127 \text{ nm}$) je úbytek výtěžku více než poloviční a dále klesá s hodnotou energie. Tento jev závisí na podobě interakčního objemu pro různé energie svazku. Menší interakční objemy vedou k větší emisi sekundárních elektronů, a tudíž i k větší četnosti disociačních procesů.

Vliv energie svazku je tedy zřejmý, musíme ale také posoudit kvalitu depozitů z hlediska dodržení požadovaných rozměrů. U všech struktur byla exponovaná plocha v kreslícím poli nastavena na $500 \times 500 \text{ nm}^2$. Použití nižší energie svazku způsobí zvětšení stopy svazku pro stejnou hodnotu proudu svazku. Kombinací těchto dvou faktorů následně dochází i k depozici mimo nastavenou oblast. Obrázek 3.14b ukazuje srovnání plochy výsledných depozitů pro použité energie svazku. Rozměrově dokonalejší jsou struktury připravené vyššími energiemi svazku. Dále je zde přítomen jev diskutovaný již v podkapitole 3.1.4, který se týká hladkosti povrchu. Ta se projevuje zejména pro hodnoty rozteče s větší než 1. Hlavně v kombinaci s velkou stopu svazku poté dochází k nerovnoměrnému pokrytí exponované plochy a vytvořená struktura se sestává z malých pilířků, které reprezentují jednotlivé pixely. Takový jev je pozorovatelný na obrázku 3.9 pro hodnoty rozteče $s = 2$ a $s = 3$.



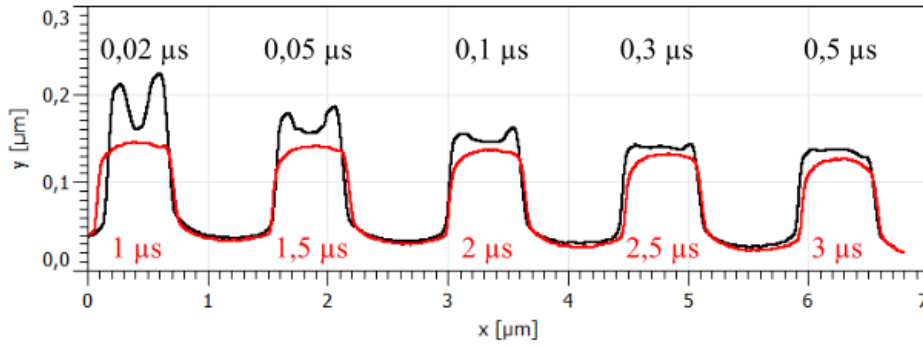
Obrázek 3.13: SEM snímek zachycující porovnání výšky a tvaru struktur připravených proudem svazku 400 pA, roztečí $s = 0,7$ a energií primárního svazku a) 5 keV, b) 10 keV, c) 15 keV a d) 30 keV. Použité hodnoty prodlevy svazku v bodě t_d jsou zaneseny v obrázku.



Obrázek 3.14: a) Naměřené hodnoty střední výšky depozitů připravených pomocí proudu svazku 400 pA, rozteče $s = 1$ a doby prodlevy svazku v bodě $t_d = 1 \mu s$. Hodnoty jsou vyneseny v závislosti na energii primárního svazku. b) Porovnání dodržení rozměrů struktur v závislosti na použité energii svazku. Černý čtverec naznačuje velikost exponované plochy $500 \times 500 \text{ nm}^2$.

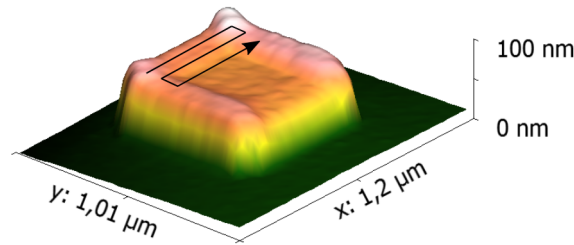
U růstu plošných depozitů je dále důležité, aby k depozici docházelo rovnoměrně po celé exponované ploše. Pokud se podíváme na struktury z obrázku 3.13b a zaneseme do grafu jejich příčné profily (graf 3.15), vidíme, že se snižující se prodlevou svazku v bodě t_d se zvyšuje rozdíl výšky mezi okrajem a středem struktury. Tento jev může mít dvě možná vysvětlení. Za prvé je rozdělení výšek na ploše významnější pro menší hodnoty prodlevy svazku v bodě. Doba mezi jednotlivými přeběhy je tedy velmi krátká, což by mohlo mít podstatný vliv na přísun molekul do exponované plochy. Během velmi krátkých přeběhů je daleko větší pravděpodobnost, že molekuly, které difundují do exponované oblasti povrchu, budou disociovány hned na jejím kraji. Střed struktury je tedy zásobován výhradně molekulami z plynné fáze, zatímco na okrajích je přísun molekul obohacen právě o molekuly prekursoru difundující z okolního povrchu vzorku.

3.2. CHARAKTERIZACE RŮSTU CO STRUKTUR POMOCÍ AFM



Obrázek 3.15: Profily, naměřené metodou AFM, deponovaných struktur připravených pomocí energie svazku 10 keV, proudu svazku 400 pA, rozteče $s = 0,7$. Prodlevy svazku v bodě t_d jsou znázorněny v obrázku.

Druhé možné vysvětlení tohoto jevu by mohlo být spojeno s použitým způsobem rastrování „cik-cak“. Vyšší okraje depositu totiž odpovídají stranám exponované plochy, na kterých dochází ke zvratu směru svazku, jak je znázorněno na obrázku 3.16. Větší množství materiálu je tedy s největší pravděpodobností způsobeno kombinací obou výše zmíněných jevů.



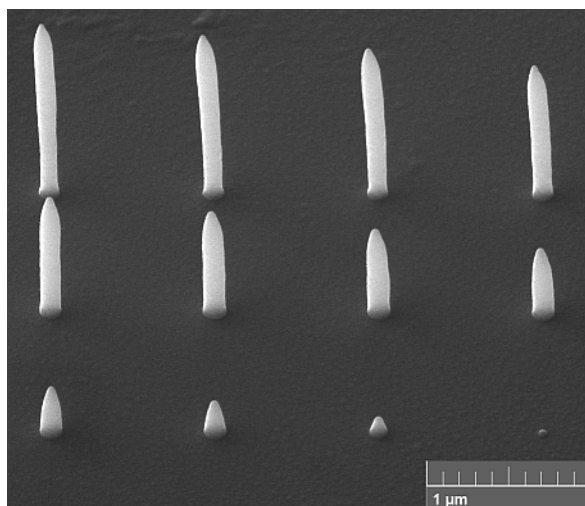
Obrázek 3.16: Čtvercový deposit připravený pomocí energie svazku 20 keV, proudu svazku 400 pA, rozteče $s = 0,7$ a prodlevy svazku v bodě $t_d = 0,05 \mu s$. V důsledku nízké hodnoty prodlevy svazku v bodě t_d s kombinací rastrovací strategie „cik-cak“ dochází k nehomogennímu růstu struktury.

Ve výsledku tedy musíme z použitých parametrů vyloučit ty, které mají na svědomí výše popsané tvarové defekty struktur. Doba prodlevy svazku v bodě t_d ovlivňuje tvar depositů zejména při nízkých hodnotách a to v kombinaci se všemi hodnotami ostatních parametrů. K minimalizaci nerovnoměrného růstu dochází zhruba při hodnotě $t_d = 0,5 \mu s$. Přičemž pro hodnoty t_d větší než $1,5 \mu s$ vedou ke snížení rychlosti depozice s výjimkou hodnot roztečí $s = 2$ a $s = 3$. Velké hodnoty rozteče zejména v kombinaci s většími stopami svazku (nižší energie svazku) způsobují růst vyšších struktur, ale špatně tvarově definovaných (zejména viditelnost jednotlivých pixelů). U vyšších energií svazku s vyššími hodnotami rozteče s sice jednotlivé pixely viditelné v rámci struktur nejsou, ale dochází k nehomogennímu růstu. Nejvhodnější hodnoty rozteče s pro depozici jsou tedy menší nebo rovny 1. Přibližný objemový výtěžek za jednotku času pro vybrané parametry, při kterých je zachován optimální tvar depositů (rozteč $s = 0,7$ a hodnota prodlevy svazku v bodě $t_d = 1 \mu s$) jsou následující: $5,73 \times 10^{-4} \mu m^3/s$ pro 5 keV, $2,71 \times 10^{-4} \mu m^3/s$ pro 10 keV, $1,43 \times 10^{-4} \mu m^3/s$ pro 20 keV a $1,16 \times 10^{-4} \mu m^3/s$ pro 30 keV.

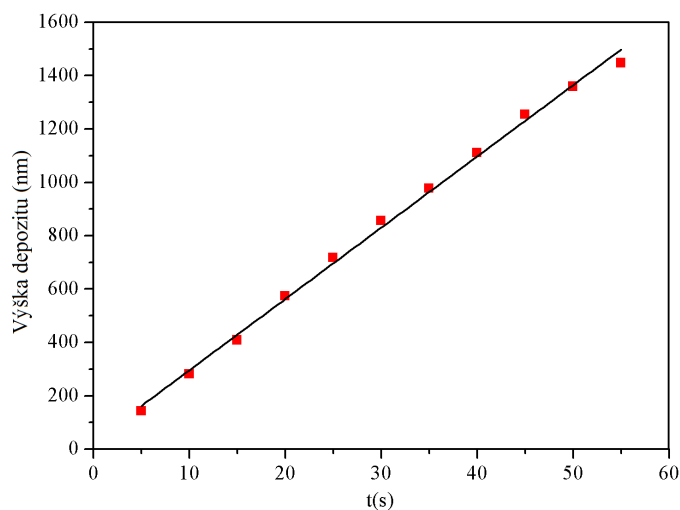
3.3. Depozice třídimenzionálních struktur

3.3.1. Nanodráty

Velkou výhodou metody EBID, jakožto litografické metody, je možnost deponovat dobře tvarově definované třídimenzionální struktury. Ačkoli cílem diplomové práce bylo vytvoření depozitů tvaru koule, pro jednoduchost byl nejdříve studován růst nanodrátů. Toho lze nejnázne dosáhnout bodovou depozicí s delšími expozičními časy. Takovým způsobem byly připraveny nanodráty na obrázku 3.17. Byla použita energie svazku 15 keV a proud 400 pA. Expoziční čas byl měněn od 1 s do 55 s s krokem 5 s. Je zřejmé, že s delší expoziční dobou poroste i délka deponovaných nanodrátů. Závislost výšky na době depozice je zanesena v grafu 3.18 a získané hodnoty jsou proloženy lineárním fitem.



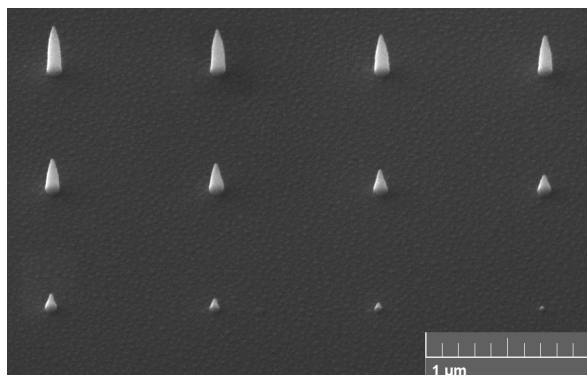
Obrázek 3.17: Depozity připravené bodovou depozicí s časy expozice od 1 s do 55 s, postupně od nejmenšího k největšímu. Byla použita energie svazku 15 keV a proud 400 pA. Závislost výšky depozity na době expozice je zanesena v grafu 3.15.



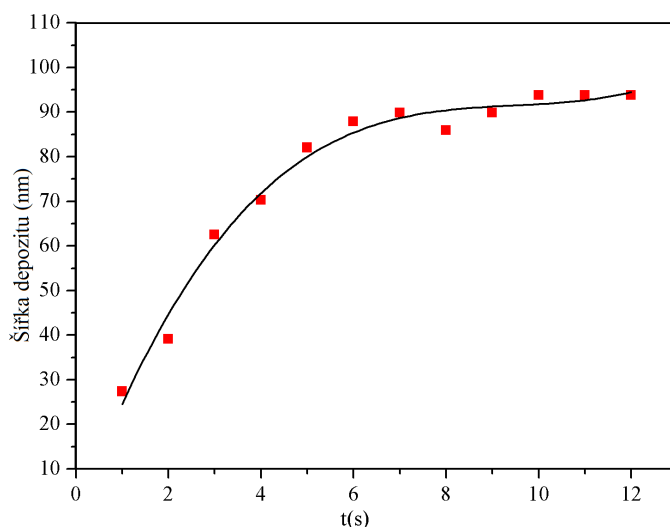
Obrázek 3.18: Závislost výšky nadeponovaných nanodrátů na expoziční době. Naměřená data jsou proložena lineárním fitem.

3.3. DEPOZICE TŘÍDIMENZIONÁLNÍCH STRUKTUR

Za zmínku dále stojí vývoj šířky depozitu. S rostoucí dobou depozice dochází totiž k rozšiřování podstavy deponovaných struktur. Pro účely pozorování postupného růstu do šířky byl proveden obdobný experiment. Opět bylo exponováno 12 různých bodů s časy depozice 1 s - 12 s a krokem 1 s (viz obrázek 3.19). Jak je patrné z obou sérií připravených depozitů, po určité době dochází k zastavení růstu struktur do šířky a šířka depozitů se již nemění, jak je vidět na zanesené závislosti šířky na době depozice v grafu 3.20. Tento jev souhlasí s podstatou probíhajících interakcí diskutovaných v podkapitole 2.2.2 a simulacemi podobných procesů prezentovanými v dostupné literatuře [39]. Důvod pro takový průběh procesu depozice je následující. Na začátku procesu způsobí emise sekundárních elektronů rozšíření depozitu mimo oblast exponovaného bodu. Jak nabývá množství materiálu, je většina sekundárních elektronů emitována ze samotného depozitu. Tím dochází k depozici po stranách pilířku. Zpomalení či zastavení tohoto jevu má na svědomí fakt, že při určité šířce depozitu již sekundární elektrony nemají dostatečnou energii, aby opustily nadeponovaný materiál a k převládajícímu růstu dochází pouze směrem vzhůru.



Obrázek 3.19: Depozity připravené bodovou depozicí s časy expozice od 1 s do 12 s, postupně od nejmenšího k největšímu. Byla použita energie svazku 15 keV a proud 400 pA. Závislost šířky depozitu na době expozice je zanesena v grafu 3.17.

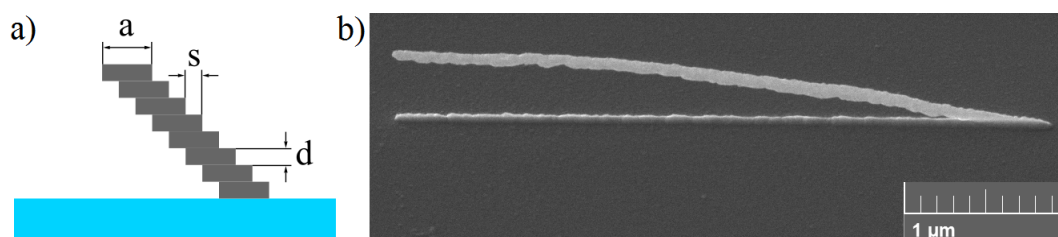


Obrázek 3.20: Zanesené hodnoty šířek depozitů v závislosti na expoziční době.

Růst nanodráťů ve směru kolmém na povrch vzorku je z hlediska způsobu expozice poměrně jednoduchou záležitostí. V případě, že bychom se nechtěli omezovat růstem nanodráťů pouze ve vertikálním směru, je několik způsobů, jak docílit růstu v libovolných

geometriích vzhledem k povrchu vzorku. Nejjednodušším způsobem, pomocí kterého je toto možné realizovat, je naklonění vzorku vzhledem k ose elektronového svazku. Při takové konfiguraci je možné bodovou depozicí vytvořit nanodráty s různou orientací vzhledem ke vzorku. Ovšem pokud depozice probíhá rastrováním svazku pod úhlem jiným, než kolmým na vzorek, ztrácíme do určité míry kontrolu nad morfologií deponovaných struktur. Pokud tedy zachováme kolmý dopad elektronového svazku na povrch vzorku, musíme za účelem přípravy přepisných struktur pozměnit způsob rastrování.

Základ takové změny přitom spočívá v nastavení expozice jednotlivých bodů rastru, která se liší od dosud diskutovaných strategií. Celková dávka na pixel není klasicky dodána po částech během jednotlivých přeběhů, ale během jediného přeběhu je na pozici každého pixelu (stopa svazku a) vytvořen depozit o tloušťce d (viz obrázek 3.21a). Každý následující pixel je exponován téměř na vrchu pixelu předcházejícího, avšak s minimálním odsazením s . V kombinaci takového nastavení s dostatečně velkou dávkou na pixel dojde k depozici struktury zobrazené na obrázku 3.21b. Po určité době se další vrstvy začnou formovat téměř výhradně na dosavadním depozitu a výsledkem je tedy šikmý růst depozitu nad rovinou vzorku. Nicméně je zde zároveň viditelný tzv. parazitní depozit, který se zformoval přímo na povrchu vzorku. V tomto případě zřejmě došlo k tomu, že rozteč nebyla dostatečně těsně uspořádaná. Navíc vzhledem k tloušťce depozitu mohou primární elektrony projít skrz a depozice probíhá klasickým způsobem na povrchu vzorku.

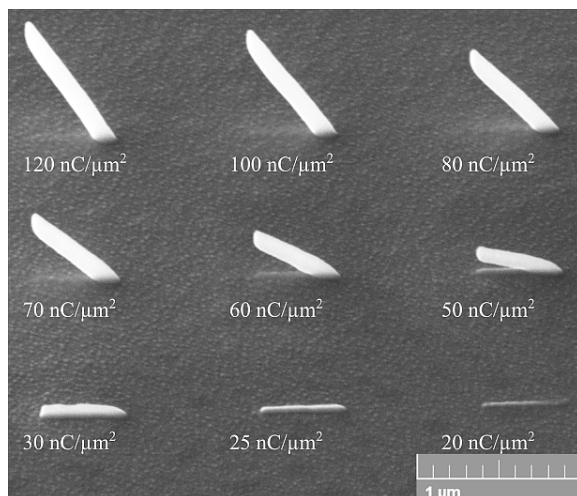


Obrázek 3.21: a) Znázornění rastrovací strategie pro růst nanodrátů pod libovolným úhlem vzhledem k povrchu vzorku. Depozice probíhá bodově, přičemž každý pixel o průměru a je exponován najednou. Následující pixely jsou v kreslicím poli odsazeny o nastavenou hodnotu rozteče s . Struktura tedy neroste po vrstvách v rámci celé délky čáry (klasické rastrování), ale je utvářena "schodovitě". b) Výsledek depozice rastrovací strategií popsanou v obrázku 3.18a. Po určité chvíli se začal depozit utvářet nad rovinou povrchu vzorku a vznikl tak nanodrát narostlý pod úhlem zhruba 10° . Byly použity následující parametry depozice: energie svazku 15 keV, proud 430 pA a velikost stopy 9 nm. Bylo exponováno 500 bodů, přičemž hodnota rozteče byla 0,5. Dávka na jednotlivý pixel byla $0,25 \text{ nC}/\mu\text{m}^2$.

Obdobné vrstvení nemusíme využít pouze při bodové depozici jednotlivých pixelů, ale můžeme takto vrstvit i větší objekty. Takovým způsobem byly připraveny nanodráty na následujícím obrázku 3.22 v různých konfiguracích vzhledem ke vzorku. Z důvodu větší kontroly nad tvarem byla použita energie svazku 30 keV a proud 100 pA (průměr stopy svazku 4 nm). Vrstveno na sebe bylo 200 disků s průměrem 100 nm s tím, že středy disků byly v kreslicím poli vzájemně posunuty o 2,5 nm. Rozdílného úhlu bylo docíleno použitím odlišné dávky na jednotlivý disk. Jinými slovy, větší dávka na disk způsobí depozici většího množství materiálu a tudíž i větší úhel nanodráty vzhledem ke vzorku. Navíc je patrné, že při použití příliš malé dávky nedojde k záměrnému růstu nad rovinu vzorku. Z obrázku je dále zřejmé, že oproti prvotnímu depozitu na obrázku 3.21b jsou tyto nanodráty tvarově

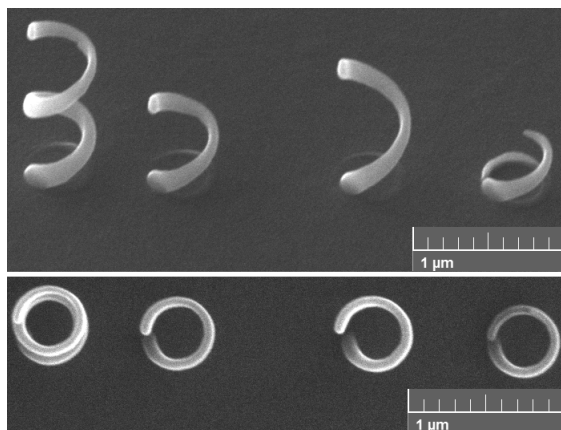
3.3. DEPOZICE TŘÍDIMENZIONÁLNÍCH STRUKTUR

dokonalejší. Tloušťka se pohybuje kolem hodnoty 120 nm. Struktury jsou tedy větší, než bylo nastaveno v kreslicím poli ze stejných důvodů, jako u případů bodové depozice.



Obrázek 3.22: Připravené pole nanodrátů narostlých v různých konfiguracích vzhledem k povrchu vzorku. Toho bylo docíleno vrstvením disků s průměrem 100 nm, přičemž středy sousedních disků jsou posunuty o 2,5 nm. Při depozici byly použity následující parametry: energie svazku 30 keV, proud 100 pA. Hodnoty celkových elektronových dávek na jednotlivé nanodráty byly postupně: 120 nC/μm², 100 nC/μm², 80 nC/μm², 70 nC/μm², 60 nC/μm², 50 nC/μm², 30 nC/μm², 25 nC/μm² a 20 nC/μm².

Na předchozích experimentech jsme ukázali, že je možné připravit struktury, jejichž růst nemusí nutně probíhat ve směru kolmém vzhledem k povrchu vzorku. Přitom jednotlivé objekty kreslicího pole byly uspořádány v rámci rovných linií. Pokud zachováme parametry předchozího experimentu a pouze jednotlivé disky uspořádáme na kružnici, výsledkem jsou nanodráty stočené do šroubovice, které jsou zobrazené na obrázku 3.23. Tloušťka samotného nanodrátu se pohybuje okolo 100 nm, přičemž poloměr šroubovice je 450 nm. Stejně jako u rovných nanodrátů jsou zde patrné parazitní depozity na povrchu vzorku. Takto tvarované struktury by mohly nalézt uplatnění například v plazmonice, v případě, že budou vyrobeny z jiného materiálu (např. SiO₂ nebo zlato).

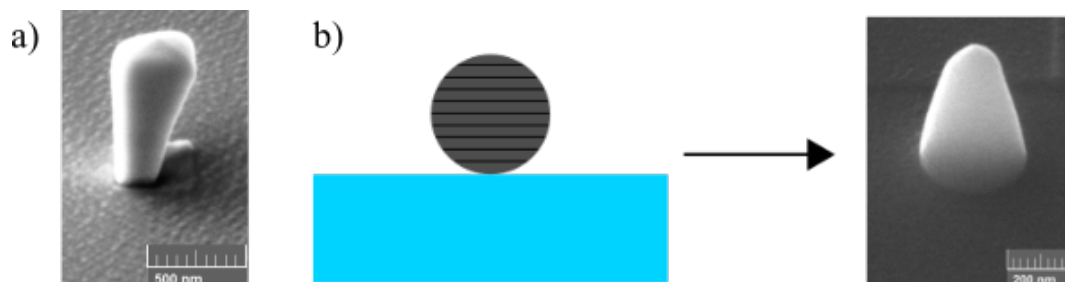


Obrázek 3.23: Připravené nanodráty šroubovicového tvaru. Výsledného tvaru bylo docíleno vrstvením kruhových objektů o průměru 100 nm po kružnici o průměru 400 nm. a) SEM snímek pod úhlem 55°. b) Pohled kolmo na povrch vzorku.

3.3.2. Kulové struktury

Jedním z úkolů diplomové práce bylo připravit struktury požadované morfologie, a to konkrétně struktury kulových tvarů. Vzhledem k předešlým experimentům s nanodráty bylo prvotní myšlenkou vytvořit kulový depozit obdobným způsobem, tj. opět vrstvením objektů, ale tentokrát soustředných disků. Všechny dosud prezentované tři-dimenzionální struktury byly vytvořeny pomocí schodovitěho vrstvení objektů, přičemž přesah každého dalšího objektu byl konstantní v rámci celé struktury. Takový přístup vedl na rovné nanodráty. Je zřejmé, že hlavním problémem v případě kulových struktur je depozice spodní polokoule, na které celý depozit stojí.

V prvotních experimentech bylo nejdříve ověřeno, zdali je vůbec možné vytvořit depozit, který bude symetrický vzhledem k ose kolmé na povrch vzorku a zároveň se bude rozšiřovat směrem vzhůru. Pro tyto účely byly na sebe vrstveny prozatím čtvercové objekty se společným středem. Každý následující měl délku strany zvětšenou o dvojnásobek stopy svazku a tento krok byl ponechán konstantní pro každý následující objekt. Navíc zde bylo využito rastrovací strategie po spirále zevnitř ven, která se z předchozích experimentů jevila jako nejefektivnější. Tímto způsobem byla vytvořena struktura na obrázku 3.24a. Z obrázku je viditelné, že výsledkem je obdoba komolého jehlanu postaveného na menší z podstaw. Kýženého efektu tedy bylo dosaženo. Je vidět, že se struktura směrem vzhůru rozšiřuje, avšak poměrně málo vzhledem k výšce depozitu. Nicméně, v okamžiku, kdy toto aplikujeme na depozici kulové struktury, setkáme se s dalšími potížemi. Zejména se jedná o přesah jednotlivých disků, které na sebe vrstvíme. Ten již nemůže být konstantní v rámci celé struktury, z důvodu zakřivení jejího povrchu (viz obrázek 3.24b). Právě takové nastavení vedlo během experimentů vždy k depozici kuželovité struktury (obrázek 3.24b), u které nedocházelo k požadovanému schodovitému vrstvení.

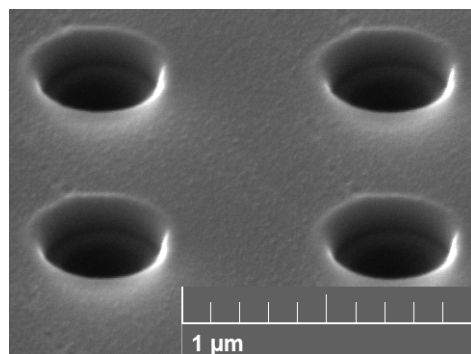


Obrázek 3.24: a) Ukázka vlivu použité rastrovací strategie na růst depozitu. Takto připravený depozit má tvar komolého jehlanu. Pomocí energie primárního svazku 30 keV, proudu 100 pA a rastrování po spirále zevnitř ven, byly exponovány čtvercové plochy s délkou hrany postupně od 50 nm do 400 nm (krok 10 nm). Tímto způsobem docházelo k mírnému rozšiřování struktury. b) Obdobný princip použitý již u depozice kulové struktury. Velký krok vzájemného přesahu použitých disků nevedl ke stejnému jevu jako v případě a). K depozici nedocházelo pouze na předcházející deponované vrstvě, ale i přímo na povrchu vzorku. Výsledkem byl depozit kuželovitého tvaru.

Příprava kulových struktur výhradně metodou EBID tedy nebyla úspěšná. Ovšem problém spočíval pouze v depozici spodní polokoule. Z toho důvodu bylo operativně přistoupeno k náhradnímu řešení, konkrétně použití selektivního iontového odprašování (FIBIE). A to k odprašení díry v křemíkovém vzorku právě ve tvaru polokoule. K tomu byl využito fokusovaného galiového svazku, který je taktéž součástí elektronového mikroskopu TESCAN Lyra3. Za použití energie primárních iontů 30 keV a iontového proudu 10 pA

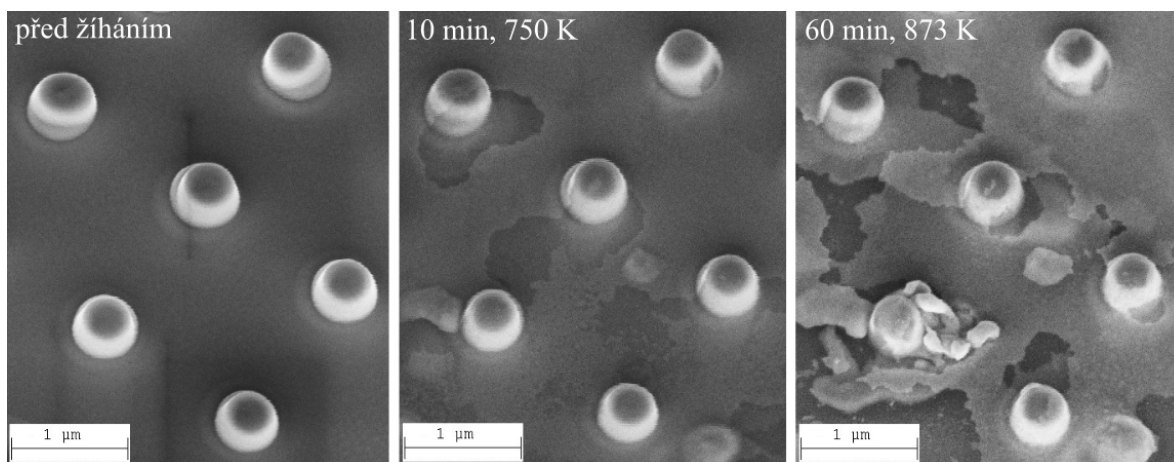
3.3. DEPOZICE TŘÍDIMENZIONÁLNÍCH STRUKTUR

byly připraveny kulovité díry s poloměrem 500 nm (obrázek 3.25), které byly využity k následujícím experimentům.



Obrázek 3.25: Díry o poloměru 500 nm a přibližné hloubce 250 nm připravené pomocí iontového odprašování. Použitá byla energie primárních iontů 30 keV a iontový proud 10 pA.

V prvním z nich byly do odprašených děr nadeponovány struktury, u kterých se nekladl důraz na jejich tvar (obrázek 3.26). Tyto struktury byly následně podrobeny žíhání na základě předpokladu, že vlivem zvýšení teploty struktury získají tvar koule. Jinými slovy se budou snažit minimalizovat svoji povrchovou energii a tudíž zaujmout co nejmenší povrch. Žíhání probíhalo nejprve po dobu deseti minut při teplotě 475°C a poté po dobu jedné hodiny při teplotě 600°C. Během žíhání ovšem ke změně tvaru buď nedošlo nebo došlo k částečné změně tvaru struktur vlivem popraskání. Jako možné vysvětlení může posloužit předpoklad, že je deposit tvořen nanokrystaly kobaltu v amorfnní uhlíkové matrici, a vlivem žíhání dochází k jejich další krystalizaci, což může vést ke zničení tvaru depositů [36]. Pravděpodobněji ovšem dochází ke značné oxidaci depositů, což vede k jejich částečnému zničení.

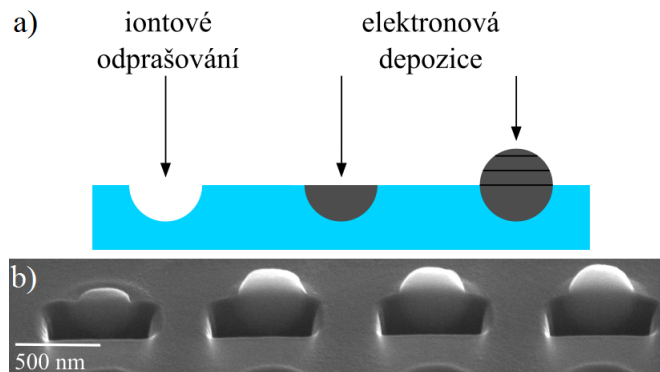


Obrázek 3.26: Struktury připravené depozicí do odprašených děr, které byly podrobeny následnému žíhání. Žíhání probíhalo nejprve po dobu 10 minut při teplotě 475°C a poté po dobu 60 minut při teplotě 600°C. U struktur došlo vlivem žíhání k popraskání a změně tvaru v různé míře. SEM snímky pořízeny pod úhlem 20°.

Ve druhém případě, kdy byly opět využity díry připravené iontovým odprašováním, bylo cílem experimentu pokusit se připravit kobaltovou kouli. Vzhledem k problémům popsaným výše při depozici spodní polokoule, sloužily odprašené díry jako forma pro

3. PŘÍPRAVA STRUKTUR POMOCÍ EBID

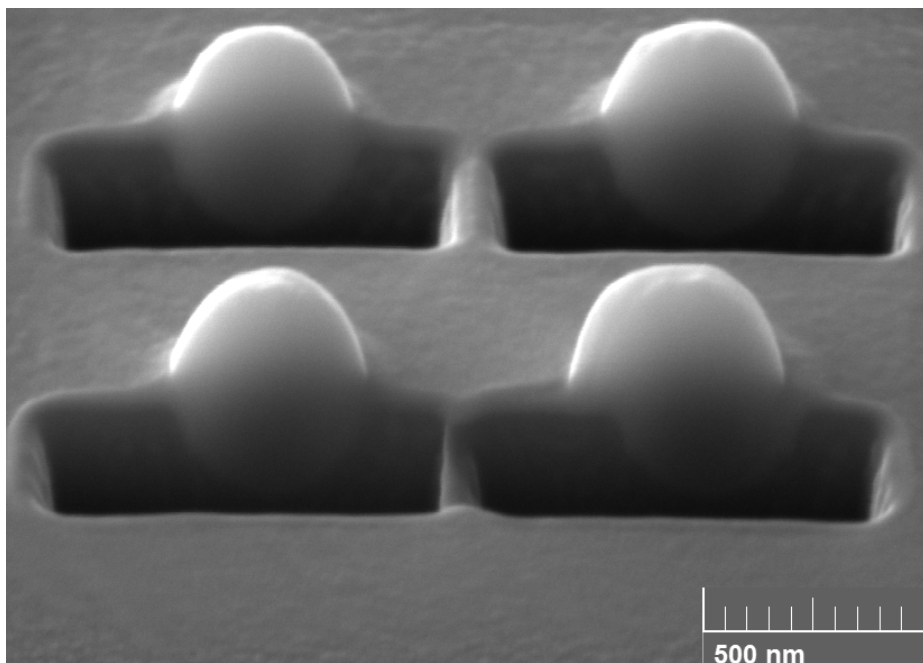
výsledný depozit. Schematicky jsou kroky depozice znázorněny na obrázku 3.27a. Tvar spodní polokoule je řízen tvarem připravené díry. Horní polokoule již z pohledu depozice elektronovým svazkem nepředstavuje složitý proces. Na základě charakterizace růstu pomocí AFM z podkapitoly 3.2 byly pro tyto účely použity parametry depozice: energie primárního svazku 10 keV, proud 400 pA, doba prodlevy svazku v bodě 1 μ s a hodnota rozteče 0,7. Energie 10 keV byla zvolena jako kompromis mezi rychlostí depozice a kontrolou nad tvarem výsledných depozitů. Koule byly připraveny celkem ve čtyřech krocích. Nejprve byla vyplněna odprašená díra expozicí kruhu o poloměru 140 nm po dobu 90 s. Následovaly tři kruhy pro přípravu vrchní polokoule, konkrétně šlo o expozici kruhů o poloměru 130 nm po dobu 40 s, 100 nm po dobu 8 s a 60 nm po dobu 3 s. Jednotlivé kroky jsou znázorněny na SEM obrázku 3.27b, přičemž byly výsledné depozity v polovině iontově odprašeny, aby byl viditelný tvar struktury v řezu. Detail takto připravených koulí o průměru 500 nm je na obrázku 3.28. Na kouli vpravo dole je vidět, že ne vždy došlo k depozici přesně na ose vytvořené díry.



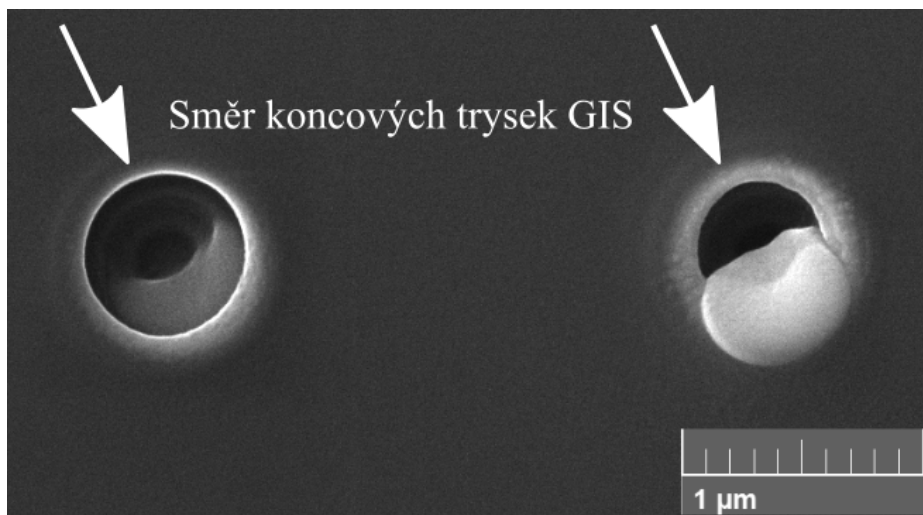
Obrázek 3.27: a) Diagram průběhu přípravy kulových struktur. Nejprve je iontovým odprašováním připravena kulová díra. Ta je následně již pomocí depozice elektronovým svazkem vyplněna depozitem, na které je připravený kulový vrchlík. b) Experimentální znázornění jednotlivých kroků, ze kterých se skládá depozice kulové struktury. Struktury jsou v polovině odprašeny za účelem pozorování jejich tvaru z profilu. Snímek pořízen pod úhlem 55°.

Na základě předchozích experimentů bylo dále záměrem připravit kulové struktury větších rozměrů. Byly vyleptány polokulové díry o průměru 800 nm a hloubce 400 nm. Během depozice do hlubších děr ovšem docházelo k jevu znázorněnému na obrázku 3.29. Větší hloubka děr v kombinaci s malým úhlem koncových trysek GIS vzhledem k povrchu vzorku zřejmě způsobila špatný přísun prekursoru. Na obrázku je vyznačen směr, ze kterého je plyn dodáván, a odpovídá průběhu depozice, tj. depozit se vytvářel pouze na protilehlé straně díry vzhledem k trysce. Ve velké hloubce tedy zřejmě dochází ke stínění a molekuly z plynné fáze zde nedosedají. K odstranění tohoto jevu by bylo vhodné změnit úhel koncových trysek vzhledem k povrchu substrátu, ovšem za zachování kolmého dopadu svazku na vzorek. To ovšem v komerčním elektronovém mikroskopu není možné. Natočení samotného vzorku by zlepšilo přísun prekursoru, ale vzhledem k povaze procesu by nedocházelo k rovnoměrnému růstu vzhledem k šikmému dopadu elektronového svazku.

3.3. DEPOZICE TŘÍDIMENZIONÁLNÍCH STRUKTUR



Obrázek 3.28: Kobaltové koule o průměru 500 nm připravené kombinací metody FIBIE a EBID. V některých případech došlo k posuvu struktury během depozice (struktura vpravo). Na snímku je profil připravených koulí pozorovaných pod úhlem 55° .



Obrázek 3.29: Pokus o plnění velkých odprášených děr o průměru 800 nm. Velká hloubka děr zřejmě způsobila špatný přísun prekursoru a tedy i značně nerovnoměrný růst v rámci díry.

3.4. Chemické složení připravených depozitů

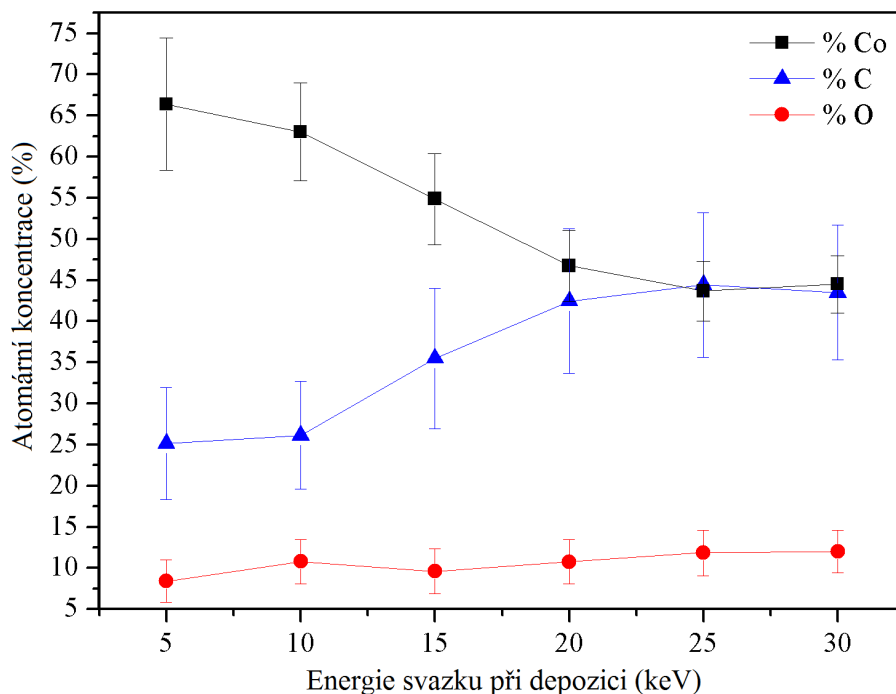
Jelikož struktury připravené depozicí elektronovým svazkem v zásadě trpí značnou mírou kontaminace, je zapotřebí, kromě rychlosti růstu a tvarové kvality, určit také prvkové složení výsledných depozitů. Depozice struktur v této práci využívá rozkladu molekul prekuzoru $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Ovšem jak bylo řečeno v podkapitole 2.2.2, takřka nikdy nedochází k úplnému rozkladu molekuly. Z toho důvodu byly, kromě atomární koncentrace kobaltu, pozorovány také atomární koncentrace uhlíku a kyslíku. Určení chemického složení připravených depozitů bylo určeno metodou EDX.

Vzhledem k nezanedbatelnému interakčnímu objemu primárního svazku byly pro účely analýzy EDX připraveny následující depozity. Na ploše $1\text{ }\mu\text{m}^2$ byly exponovány čtvercové struktury po dobu minimálně 30 minut. Účelem bylo, aby byl minimalizován signál z křemíkového vzorku. Přestože byly připravené struktury vysoké mezi $3\text{ }\mu\text{m}$ a $5\text{ }\mu\text{m}$, rozptýl primárního svazku na těchto pilířích způsobil detekci i charakteristických píků pro křemík. Vzhledem k hodnotám charakteristických píků pro kobaltu byla k analýze použita energie primárních elektronů 15 keV a proud 1 nA . Výsledné atomární koncentrace pro kobalt, uhlík a kyslík musely tedy zpětně být přepočítány do 100% podílu. Nejprve byla analyzována závislost atomární koncentrace prvků na energii primárního svazku, kterou byly depozity vytvářeny (viz graf 3.30). Bylo připraveno šest depozitů, kdy každý byl deponován rozdílnou kinetickou energií primárního svazku: 5 keV , 10 keV , 15 keV , 20 keV , 25 keV a 30 keV . Proud svazku byl přitom ponechán konstantní 2 nA . Z naměřené závislosti je zřejmé, že s vyššími kinetickými energiemi atomární koncentrace kobaltu klesá. Konkrétně se hodnoty atomární koncentrace pohybují od 66% kobaltu pro energii 5 keV do 44% pro energii 30 keV . To je nejspíše způsobeno menším výtěžkem sekundárních elektronů pro vyšší energie primárního svazku, což má za následek nedokonalejší rozklad molekul prekuzoru. Tomu odpovídá i větší koncentrace uhlíku (viz obrázek 3.30), která je např. pro energii 30 keV téměř shodná s hodnotou pro kobalt. Doplněk do 100% podílu vždy tvoří kyslík.

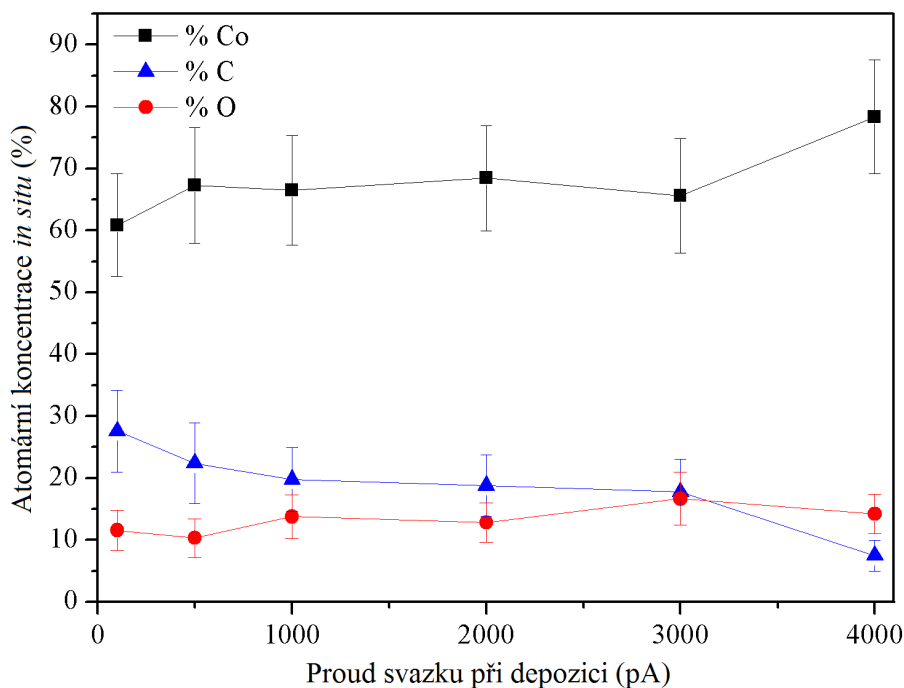
Vzhledem k závislostem koncentrací kobaltu z dostupné literatury (podkapitola 2.4) byl proveden ještě experiment závislosti na použitém proudu svazku. Byly připraveny obdobné depozity jako v experimentu s různými energiemi primárního svazku. Všechny struktury byly připraveny energií primárních elektronů 10 keV a hodnoty proudů byly zvoleny na 100 pA , 500 pA , 1 nA , 2 nA , 3 nA a 4 nA . *In situ* naměřené koncentrace jsou zaneseny v grafu 3.31 a pohybují se od 60% kobaltu pro 100 pA do 78% kobaltu pro 4 nA . Ačkoli je závislost lehce stoupající, není závislost tak výrazná, jak to ukázali Utke a kol., kde se atomární koncentrace kobaltu pohybují od 20% kobaltu pro 20 pA až po 83% pro proud $3\text{ }\mu\text{A}$ [42]. Získané hodnoty ovšem spíše souhlasí s Utke a kol. než s Frenández-Pacheco a kol., jejichž atomární koncentrace neklesají pod 80% [43]. Možné vysvětlení pro větší koncentrace kobaltu při depozicích metodou EBID většími proudy spočívá ve vlivu lokálního ohřevu vzorku.

Měření na těchto strukturách proběhlo ještě poté, co byl vzorek ponechán 3 dny na vzduchu. Ze získané závislosti (graf 3.32) je zřejmé, že došlo k velkému poklesu atomární koncentrace kobaltu. Hodnoty koncentrace kobaltu se pohybovaly kolem 45% Co a již zde není patrná konkrétní závislost. Koncentrace uhlíku a kyslíku se téměř nezměnily a úbytek kobaltu byl kompenzován nárůstem koncentrace uhlíkové kontaminace. To by mohlo do budoucna činit problémy při dalších aplikacích struktur připravených pomocí EBID.

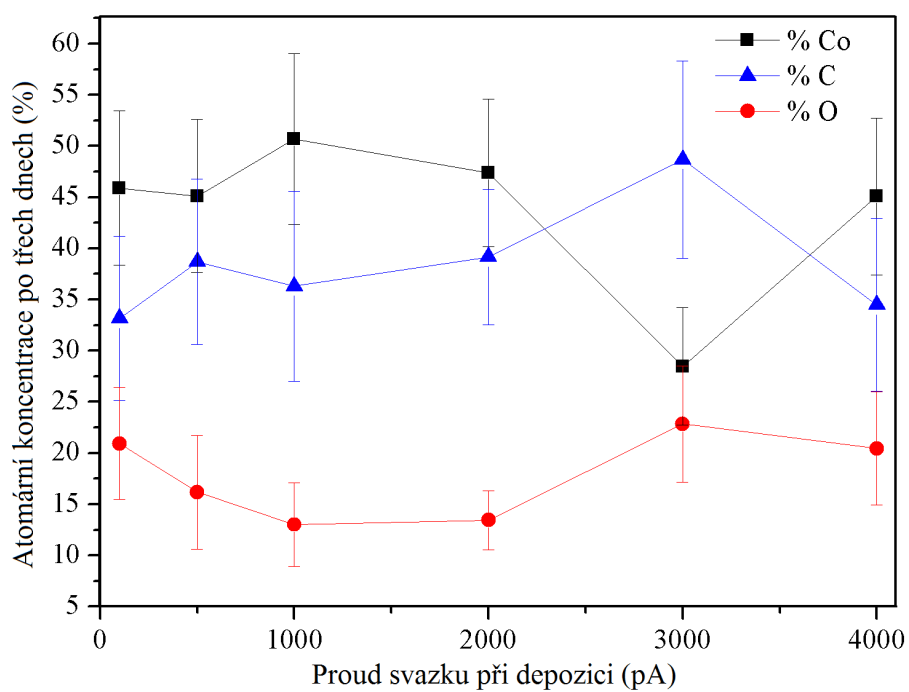
3.4. CHEMICKÉ SLOŽENÍ PŘIPRAVENÝCH DEPOZITŮ



Obrázek 3.30: Naměřená závislost atomární koncentrace kobaltu v připravených depozitech získaná *in situ* metodou EDX. Závislost má klesající tendenci se zvětšující se energií primárních elektronů.



Obrázek 3.31: Experimentální ověření atomární koncentrace kobaltu v závislosti na použitém elektronovém proudu pomocí metody EDX. Koncentrace byly ověřeny ihned po depozici *in situ*.



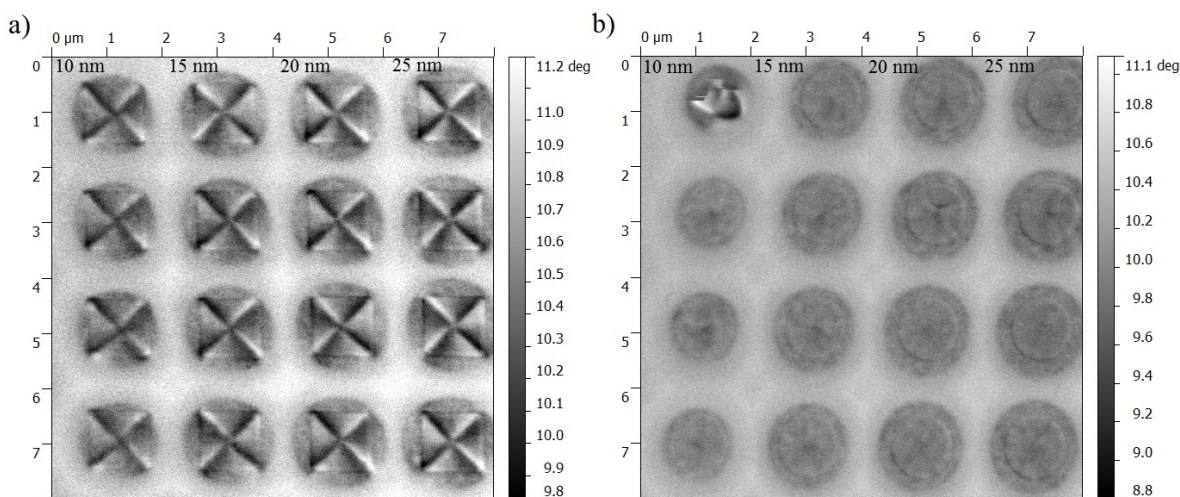
Obrázek 3.32: Experimentální ověření atomární koncentrace uhlíku a kyslíku v závislosti na použitém elektronovém proudu pomocí metody EDX. Tentokrát byla data naměřena po třídenním vystavení vzorku na vzduchu.

3.4. *CHEMICKÉ SLOŽENÍ PŘIPRAVENÝCH DEPOZITŮ*

4. Studium magnetických vlastností připravených depozitů

V této diplomové práci byly připravovány kobaltové struktury pomocí metody EBID zejména za účelem případného využití jejich magnetických vlastností. Vzhledem k faktu, že struktury vytvářené metodou EBID nejsou nikdy tvořeny výhradně požadovaným materiálem, byla jejich magnetická povaha nejprve ověřena metodou MFM na Rastrovacím sondovém mikroskopu Dimension Icon od společnosti Bruker, který se nachází ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur CEITEC VUT.

Pro účely měření metodou MFM bylo připraveno pole čtverců s délkou hrany $1\ \mu\text{m}$ a pole disků s průměrem rovněž $1\ \mu\text{m}$. Depozice probíhala pomocí energie primárního svazku $10\ \text{keV}$, proudem svazku $200\ \text{pA}$, prodlevy svazku v bodě $0,5\ \mu\text{s}$, rozteče $0,7$. Střední výšky depozitů se pohybovaly od $10\ \text{nm}$ do $25\ \text{nm}$ (viz obrázek 4.1). Připomínáme, že na základě předchozích měření prvkového složení se složení struktur v těchto depozitech mohlo pohybovat kolem $60\ \%$ Co, $30\ \%$ C a $10\ \%$ O. Připravené struktury byly následně analyzovány metodou MFM. Obdržená data z měření jsou zobrazena na obrázku 4.1.

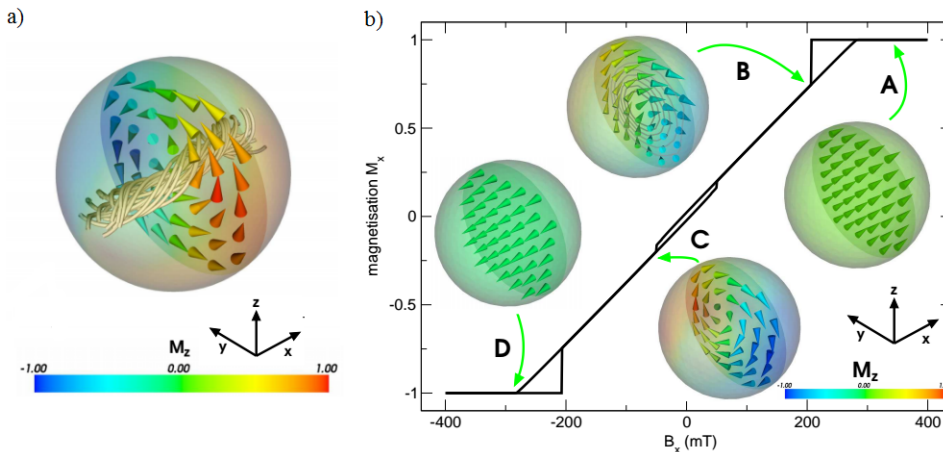


Obrázek 4.1: Naměřená data metodou MFM. a) Připraveny byly kobaltové čtvercové struktury s délkou strany $1\ \mu\text{m}$. Snímek znázorňuje podobu magnetizace v rámci nadeponovaných struktur. b) Připravené kobaltové disky s průměrem $1\ \mu\text{m}$. Tmavá místa ve středech disků naznačují zformování magnetizace do tzv. magnetického víru [44].

Tato data nám ukazují, jakým způsobem je zformována magnetizace v rámci nadeponovaných struktur. Pokud totiž budeme uvažovat feromagnetický materiál, tak magnetizace v rámci takového tělesa obecně přejde do stavu, který je dán minimalizací interakčních energií. Pokud je těleso dostatečně velké, přechází obecně do multidomenového stavu. V případě, že omezíme rozměry tělesa alespoň v jednom směru (depozity $1\ \mu\text{m}^2 \times 10\ \text{nm}$) dojde vlivem magnetostatické dipolární interakce k uzavření křivek magnetizace do smyček rotujících v rovině tělesa. Ve středu takové struktury dochází k převládnutí krátkodosahové výměnné interakce a jejím vlivem magnetizace buď vystupuje z tělesa ven nebo vstupuje dovnitř kolmo k jeho povrchu (jádro). Takto popsáný stav magnetizace obecně nazýváme magnetickým vírem [44]. V případě námi připravených struktur (viz obrázek 4.1) můžeme na základě měření MFM konstatovat, že právě k takové konfigu-

raci magnetizace došlo. U čtvercových struktur jsou ovšem na ploše struktur patrné čtyři trojúhelníkové domény, jejichž směry jsou stočeny podél obvodu čtverce. Takovým magnetickým strukturám říkáme Landauova struktura. V případě připravených disků by měla konfigurace magnetizace představovat magnetický vír. U některých disků na obrázku 4.1 je patrný tmavší střed struktury, což by naznačovalo přítomnost magnetizace kolmé na rovinu depozitu a tudíž přítomnost magnetického víru. Měřením metodou MFM jsme tedy ověřili, že i při relativně sníženém obsahu kobaltu v depozitech připravených metodou EBID jsou připravené struktury magnetického charakteru.

V dalším kroku bylo snahou charakterizovat připravené kobaltové struktury kulových tvarů. Z hlediska podoby magnetizace v kulové struktuře jde o podobný případ jako v rámci dvoudimenzionálních disků. Pokud bychom se na podobu magnetizace v kulové struktuře podívali v řezu, tak jak je to znázorněno na obrázku 4.2a, právě plocha řezu bude tvořena z magnetického hlediska stejnou strukturou jako v případě disku, tedy magnetickým vírem. Přičemž jádro magnetického víru prostupuje celou kulovou strukturu podél jejího průměru. Obrázek 4.2 potom ukazuje simulaci průběhu zmagnetizování takové struktury podél osy x [45]. V bodech A a D dochází k anihilaci magnetického víru a struktura je plně zmagnetizována ve směru externího magnetického pole. V bodě C je přítomna minoritní hysterezní smyčka, která představuje přepnutí směru polarizace magnetického víru při změně směru externího pole [45].

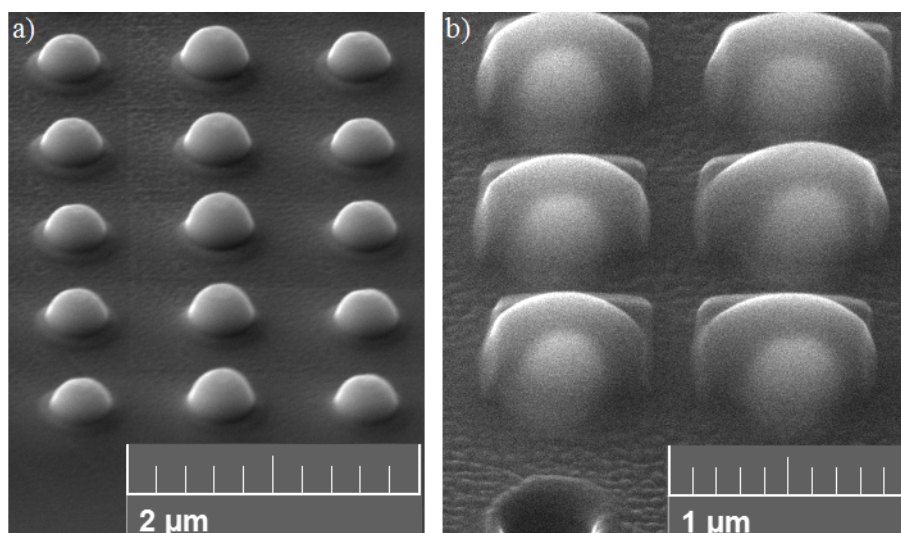


Obrázek 4.2: a) Simulace podoby magnetizace v kulové struktuře. b) Simulace hysterezní smyčky magnetizace v kulové struktuře. Převzato z [45].

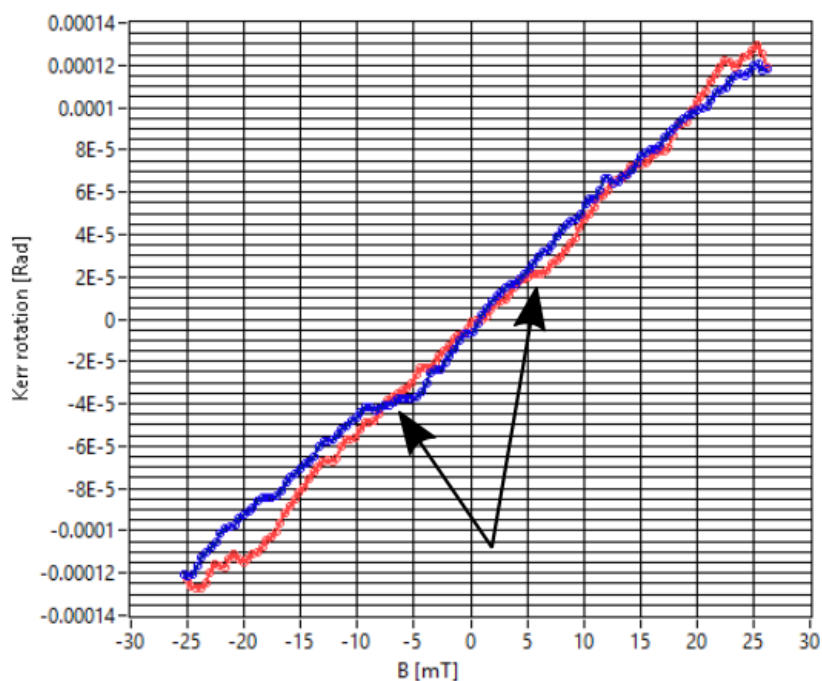
K charakterizaci kulových struktur bylo použito magnetooptického Kerrova mikroskopu, který se nachází ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur CE-ITEC VUT. Tato měření provedl Ing. Lukáš Flajšman. Pro účely měření byly použity kobaltové koule připravené shodně jako v podkapitole 3.3.2, tedy o průměru 500 nm. První měření proběhlo na strukturách na obrázku 4.3a, které bylo z hlediska získání dat neúspěšné. Důvodem mohla být velká míra oxidace struktur za dobu mezi přípravou a vlastním měřením na Kerrově mikroskopu. Za účelem zlepšení optických vlastností povrchu vzorku a zároveň jako ochranná vrstva, byly kobaltové koule pokryty vrstvou SiO_2 , rovněž pomocí metody EBID (viz obrázek 4.3b). Při zaostření na pole struktur se v naměřených datech objevovaly patrné schody kolem hodnot ± 7 mT, jak je označeno v grafu 4.4. Na předchozích strukturách tento jev pozorován nebyl. To by mohlo odpovídat minoritní hysterezní smyčce při změně polarity externího pole. Dále je při srovnání naměřených dat se simulací zřejmé, že zde nedochází k anihilaci magnetického víru, tj. k úplnému seřazení

4. STUDIUM MAGNETICKÝCH VLASTNOSTÍ PŘIPRAVENÝCH DEPOZITŮ

magnetizace ve směru externího pole. Hodnoty anihilačního pole pro použité struktury byly tudíž mimo měřicí rozsah přístrojového vybavení. Větší rozměry struktur by tento problém patrně vyřešily, ale v rámci této diplomové práce se je nepodařilo připravit.



Obrázek 4.3: a) Připravené pole kobaltových koulí o průměru 500 nm. b) Připravené pole kobaltových koulí o průměru 500 nm pokrytých vrstvou SiO_2 .



Obrázek 4.4: Naměřená smyčka magnetizace kobaltových koulí o průměru 500 nm pokrytých vrstvou SiO_2 . Data naměřil Ing. Lukáš Flajšman.

Závěr

Tato diplomová práce se zabývala přípravou kobaltových mikro- a nanostruktur pomocí depozice asistujícím fokusovaným elektronovým svazkem EBID. Motivací k depozici kobaltových nanostruktur jsou jejich zajímavé magnetické vlastnosti, jejichž uplatnění by mohlo být spojeno s modernizací technologií uchování paměťových bitů. Cílem diplomové práce bylo provést rešerši dostupné literatury z hlediska přípravy třídimenzionálních depozitů metodou EBID, optimalizovat proces depozice a určit prvkové složení výsledných struktur. Posledním z cílů bylo vytvoření kobaltových struktur požadovaných geometrií (kobaltové koule) a analýza jejich magnetických vlastností.

První kapitola zařazuje metodu EBID v rámci litografických metod a prezentuje dosavadní experimentální výsledky dosažené s touto metodou. Prostor je zde věnován také pracím, které položily základy pro depozici fokusovaným elektronovým svazkem.

Kapitola druhá začíná nastíněním hlavního principu metody depozice elektronovým svazkem. Ten spočívá v rastrování elektronového svazku po povrchu pevné látky za přítomnosti plynného prekursoru. Molekuly prekursoru jsou na povrchu vzorku chemicky rozloženy a vzniká depozit v pevném skupenství. Kapitola se dále věnuje teoretickému pozadí metody depozice elektronovým svazkem. Nejdříve jsou rozebírány procesy přítomné při rastrování elektronového svazku po povrchu pevné látky. Přičemž vzniká několik možných produktů takového procesu, mezi které mimo jiné patří emise sekundárních elektronů, zpětně odražených elektronů, charakteristického rentgenového záření (využívaného pro analýzu prvkového složení metodou EDX) a dalších. Následující část se zabývá samotnou interakcí elektronového svazku s molekulami prekursoru. Na základě informací z literatury je vyvozeno, že hlavní roli při disociaci molekul hrají nízkoenergiové elektrony (zejména sekundární elektrony). Způsob jejich emise při rastrování elektronovým svazkem má poté zásadní vliv na průběh depozice. Nezanedbatelný vliv na depozici mají i procesy spojené interakcí molekul prekursoru s povrchem vzorku. Molekuly zde adsorbují, ale zejména mohou po povrchu difundovat. Tím je při určitých podmínkách ovlivňován přísun molekul prekursoru do exponované oblasti. Zbývající podkapitoly se věnují hlavním přístrojovým komponentám, které jsou potřebné pro realizaci depozice metodou EBID. Jelikož se jedná o depozici asistujícím elektronovým svazkem, nezbytným přístrojovým vybavením je elektronový mikroskop dále vybaven systémem vstřikování plynů GIS. Závěr kapitoly je věnován popisu použitého prekursoru $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, který uvádí, že tato sloučenina není úplně stabilní během skladování a dochází k jejímu samovolnému rozkladu již při pokojové teplotě. Dále jsou diskutovány dosažené atomární koncentrace z dostupné literatury.

Třetí kapitola je již kompletně věnována experimentální přípravě struktur pomocí metody EBID. Nejdříve jsou vysvětleny expoziční parametry, které je uživatel schopen při obsluze elektronového mikroskopu měnit za účelem ovlivnění procesu depozice. Zejména se jedná o energii elektronového svazku, proud ve svazku a dále parametry spojené s rastrováním jako prodleva svazku v bodě či rozteč bodů rastru. Vzhledem k četnosti těchto parametrů je proveden experiment, který kombinuje čtyři hodnoty energie svazku (5 keV, 10 keV, 20 keV a 30 keV), pět hodnot rozteče (0,5, 0,7, 1, 2 a 3) a deset různých hodnot prodlevy svazku v bodě (0,02 μs , 0,05 μs , 0,1 μs , 0,3 μs , 0,5 μs , 1 μs , 1,5 μs , 2 μs , 2,5 μs a 3 μs). Takto připravené čtvercové depozity byly analyzovány mikroskopií atomárních sil AFM. Na základě získaných topografických dat byly zvoleny nejvhodnější parametry depozice, a to na základě způsobu, jakým dané parametry ovlivňovaly zejména tvar deponovaných

ZÁVĚR

strutur a také rychlost samotné depozice. Takovými optimálními parametry můžeme zvolit prodlevu svazku v bodě 1 μs a hodnotu rozteče 0,7. Pro tyto hodnoty spolu s proudem svazku 400 pA byly určeny přibližné objemové výtěžky materiálu: $5,73 \times 10^{-4} \mu\text{m}^3/\text{s}$ pro 5 keV, $2,71 \times 10^{-4} \mu\text{m}^3/\text{s}$ pro 10 keV, $1,43 \times 10^{-4} \mu\text{m}^3/\text{s}$ pro 20 keV a $1,16 \times 10^{-4} \mu\text{m}^3/\text{s}$ pro 30 keV. Nejrychleji depozice tedy probíhá pro nižší energie svazku.

Na základě získaných informací a postřehů se experimentální část dále věnovala depozici třídimenzionálních struktur. Pro jednoduchost byly nejdříve deponovány kobaltové nanodráty a to jak v kolmém směru na povrch vzorku, tak v libovolných konfiguracích (pod úhlem vzhledem k povrchu nebo nanodráty tvaru šroubovice), čehož bylo docíleno změnou rastrovací strategie. Hlavním cílem diplomové práce bylo na základě optimalizace procesu depozice připravit struktury kulového tvaru. Během prvotních experimentů bylo ale konstatováno, že depozice kulové struktury výhradně metodou EBID je zřejmě nemožná a to zejména kvůli složitosti přípravy spodní polokoule. Na základě toho byl navržen nový postup, kdy byly pomocí iontového odprašování připraveny díry tvaru polokoule nejprve o průměru 500 nm. Ty byly následně naplněny depozity a sloužily tedy jako forma pro depozici spodní polokoule. Depozice vrchní polokoule již nebyla tak náročným úkolem a byly připraveny struktury požadovaného kulového tvaru o průměru 500 nm. Závěr třetí kapitoly se dále věnuje určení atomárních koncentrací prvků, které jsou obsažené v depozitech. Byla provedena měření v závislosti na energii a proudu svazku. Na základě použitých parametrů během depozice kulových struktur můžeme říci, že se atomární koncentrace pohybovala zhruba v poměru 60 % Co, 30 % C a 10 % O.

Poslední kapitola se zabývá studiem magnetických vlastností připravených Co depozitů. Vzhledem k faktu, že depozity nejsou tvořeny čistě požadovaným materiálem (kobaltem) byla nejprve magnetická povaha struktur ověřena metodou MFM. Naměřená data zachycovala uspořádání magnetických domén v připravených čtvercových a kruhových depozitech, ve kterých byly pozorovány Landauovy struktury v rámci čtvercových struktur a magnetické víry v discích. Posledním provedeným experimentem bylo zmagnetování kulových struktur a jejich pozorování na magneto-optickém Kerrově mikroskopu. V prvním experimentu nebyly pozorovány žádné významné výsledky pravděpodobně z důvodu oxidace struktur, či velkému anihilačnímu poli kobaltových koulí. Pro zlepšení optických vlastností měřitelných na Kerrově mikroskopu bylo v rámci dalšího experimentu pole koulí pokryto vrstvou SiO_2 . Ta zároveň posloužila jako krycí vrstva chránící struktury před oxidací. V tomto případě byl pozorován jev připomínající minoritní hysterezní smyčku při přepnutí polaritu externího magnetického pole, který by mohl svědčit o existenci magnetického víru.

V rámci diplomové práce tedy byl dosaženo požadovaných cílů, jež se týkají optimalizace procesu depozice metodou EBID a přípravy kobaltových kulových struktur. Vzhledem k výsledkům analýzy magnetických vlastností kulových struktur bude potřeba do budoucna provést další experimenty, zejména se strukturami větších rozměrů.

Literatura

- [1] MUSÁLEK, T.: *Příprava nanostruktur pomocí mokrého chemického leptání*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 30 s. Vedoucí Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.
- [2] FERNÁNDEZ-PACHECO, A., L. SERRANO-RAMÓN, J. MICHALIK. et. al.: Three dimensional magnetic nanowires grown by focused electron-beam induced deposition. *Scientific Reports.*, 2013, roč. 3, č. 1492. DOI: 10.1038/srep01492. ISSN 2045-2322.
- [3] ACAR, H.: Fabrication of plasmonic nanostructures with electron beam induced deposition. Enschede: University of Twente [Host], 2013. ISBN 978-907-7209-707.
- [4] VAN DORP, W. F., B. VAN SOMEREN, C. W. HAGEN, P. KRUIT a P. A. CROZIER.: Approaching the Resolution Limit of Nanometer-Scale Electron Beam-Induced Deposition. *Nano Letters.*, 2005, roč. 5, č. 7, s. 1303-1307. DOI: 10.1021/nl050522i.198705953. ISSN 1530-6984.
- [5] CÓRDOBA, R., B. BARCONES, E. ROELFSEMA, M. A. VERHEIJEN, J. J. L. MULDER, P. H. F. TROMPENAARS a B. KOOPMANS.: Functional nickel-based deposits synthesized by focused beam induced processing. *Nanotechnology.*, 2016, roč. 27, č. 6, s. 065303. DOI: 10.1088/0957-4484/27/6/065303. ISSN 0957-4484.
- [6] LAU, Y. M., P. C. CHEE, J. T. L. THONG a V. NG.: Properties and applications of cobalt-based material produced by electron-beam-induced deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films.*, 2002, roč. 20, č. 4, s. 1295- 1302. DOI: 10.1116/1.1481040. ISSN 07342101.
- [7] GOPAL, V., E. A. STACH, V. R. RADMILOVIC a I. A. MOWAT.: Metal delocalization and surface decoration in direct-write nanolithography by electron beam induced deposition. *Applied Physics Letters.*, 2004, roč. 85, č. 1, s. 49. DOI: 10.1063/1.1765736. ISSN 00036951.
- [8] UTKE, I., B. DWIR, K. LEIFER, F. CICOIRA, P. DOPPLET, P. HOFFMANN a E. KAPON.: Electron beam induced deposition of metallic tips and wires for microelectronics applications. *Microelectronic Engineering.*, 2000, roč. 54, č. 1-4, s. 261-264. DOI: 10.1016/S0167-9317(00)00311-7. ISSN 01679317.
- [9] MØLHAVE, K., D. N. MADSEN, A. M. RASMUSSEN, A. CARLSSON, CH. C. APPEL, M. BRORSON, C. J. H. JACOBSEN a P. BØGGILD.: Solid Gold Nanostructures Fabricated by Electron Beam Deposition. *ano Letters.*, 2003, roč. 3, č. 11, s. 1499-1503. DOI: 10.1021/nl034528o. ISSN 1530-6984.
- [10] LIU, Z. Q., K. MITSUISHI a K. FURUYA.: Features of self-supporting tungsten nanowire deposited with high-energy electrons. *Nano Letters.*, 2004, roč. 96, č. 1, s. 619-623. DOI: 10.1063/1.1755434. ISSN 00218979.
- [11] HOYLE, P. C.: Electron beam induced deposition from W(CO)₆ at 2 to 20 keV and its applications. *Journal of Vacuum Science.*, 2004, roč. 14, č. 2, s. 662-673. DOI: 10.1116/1.589154. ISSN 0734211x.

LITERATURA

- [12] FERNÁNDEZ-PACHECO, A., J. M. DE TERESA, R. CÓRDOBA a M. R. IBARRA.: Magnetotransport properties of high-quality cobalt nanowires grown by focused-electron-beam-induced deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics.*, 2009, roč. 42, č. 5, s. 055005. DOI: 10.1088/0022-3727/42/5/055005. ISSN 0022-3727.
- [13] LAVENANT, H, V. NALETOV, O. KLEIN, G. DE LOUBENS, L. CASADO a J. M. DE TERESA.: Mechanical magnetometry of Cobalt nanospheres deposited by focused electron beam at the tip of ultra-soft cantilevers. *Nanofabrication.*, 2014, roč. 1, č. 1, s. 65-73. DOI: 10.2478/nanofab-2014-0006. ISSN 2299-680x.
- [14] SQALLI, O., I. UTKE, P. HOFFMANN, F. MARQUIS-WEIBLE a L. CASADO.: Gold elliptical nanoantennas as probes for near field optical microscopy. *Journal of Applied Physics.*, 2002, roč. 92, č. 2, s. 1078-1083. DOI: 10.1063/1.1487918. ISSN 00218979.
- [15] CASTAGNÉ, M., M. BENFEDDA, S. LAHIMER, P. FALGAYRETTES a J.P. FILLARD.: Near field optical behaviour of C supertips. *Ultramicroscopy.*, 1999, roč. 76, č. 4, s. 187-194. DOI: 10.1016/S0304-3991(98)00075-8. ISSN 03043991.
- [16] RANGELOW, I.W., T. GOTSZALK, P. GRABIEC, K. EDINGER a N. ABEDINOV.: Thermal nano-probe. *Microelectronic Engineering.*, 2001, roč. 57, č. 4, s. 737-748. DOI: 10.1016/S0167-9317(01)00466-X. ISSN 01679317.
- [17] RANDOLPH, S. J., J. D. FOWLKES a P. D. RACK.: Focused, Nanoscale Electron-Beam-Induced Deposition and Etching. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.*, 2006, roč. 31, č. 3, s. 55-89. DOI: 10.1080/10408430600930438. ISSN 1040-8436.
- [18] DJENIZIAN, T., L. SANTINACCI a P. SCHMUKI.: Focused, Electron beam-induced carbon masking for electrodeposition on semiconductor surfaces. *Applied Physics Letters.*, 2001, roč. 78, č. 19, s. 2940. DOI: 10.1063/1.1371243. ISSN 00036951.
- [19] GUISE, O., J. T. YATES, J. LEVY, J. AHNER, V. VAITHYANATHAN a D. G. SCHLOM.: Patterning of sub-10-nm Ge islands on Si(100) by directed self-assembly. *Applied Physics Letters.*, 2005, roč. 87, č. 17, s. 171902. DOI: 10.1063/1.2112198. ISSN 00036951.
- [20] MURAKAMI, K. a M. TAKAI.: Characteristics of nano electron source fabricated using beam assisted process. *Journal of Vacuum Science.*, 2004, roč. 22, č. 3, s. 1266. DOI: 10.1116/1.1669652. ISSN 0734211x.
- [21] RUSKA, E.: The Development of the Electron Microscope and of Electron Microscopy (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English.*, 1987, roč. 26, č. 7, s. 595-605. DOI: 10.1002/anie.198705953. ISSN 0570-0833.
- [22] STEWART, R. L.: Insulating Films Formed Under Electron and Ion Bombardment. *Physical Review.*, 1934, roč. 45, č. 7, s. 488-490. DOI: 10.1103/PhysRev.45.488. ISSN 0031-899x.

- [23] ENNOS, A. E.: The sources of electron-induced contamination in kinetic vacuum systems. *British Journal of Applied Physics.*, 1954, roč. 5, č. 17, s. 27-31. DOI: 10.1088/0508-3443/5/1/307. ISSN 0508-3443.
- [24] POOLE, K. M.: Electrode Contamination in Electron Optical Systems. *Proceedings of the Physical Society, Section B.*, 1953, roč. 66, č. 7, s. 542-547. DOI: 10.1088/0370-1301/66/7/303. ISSN 0370-1301.
- [25] BAKER, A. G. a W. C MORRIS: Deposition of Metallic Films by Electron Impact Decomposition of Organometallic Vapors. *Review of Scientific Instruments.*, 1961, roč. 32, č. 4, s. 458. DOI: 10.1063/1.1717408. ISSN 00346748.
- [26] HART, R. K., T. F. KASSNER a J. K. MAURIN: The contamination of surfaces during high-energy electron irradiation. *Philosophical Magazine.*, 1970, roč. 21, č. 171, s. 453-467. DOI: 10.1080/14786437008238431. ISSN 0031-8086.
- [27] UTKE, I., P. HOFFMANN a J. MELNGAILIS.: Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication. *Journal of Vacuum Science.*, 2008, roč. 26, č. 4, s. 1197. DOI: 10.1116/1.2955728. ISSN 10711023.
- [28] KOOPS, H.W.P, O.E HOINKIS, M.E.W HONSBURG, et al.: Two-dimensional photonic crystals produced by additive nanolithography with electron beam-induced deposition act as filters in the infrared. *Microelectronic Engineering* ., 2001, roč. 57, č. 4, s. 995-1001. DOI: 10.1016/S0167-9317(01)00565-2. ISSN 01679317.
- [29] CHOI, Y. R.: Studies of the Mechanism of Electron Beam Induced Deposition (EBID). PhD dissertation, University of Tennessee. 2006.
- [30] BRODIE, I. a J. J. MURAY.: The Physics of Micro/Nano-Fabrication. Springer Verlag, 2010. ISBN 978-144-1932-211
- [31] GOLDSTEIN, J.: Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 3rd ed. New York, N.Y.: Springer, 2003. ISBN 03-064-7292-9.
- [32] UTKE, I., S. MOSHKALEV, P. RUSSEL.: Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams - Principles and Applications. Oxford University Press, New York, 2012. ISBN 978-0-19-973421-4.
- [33] WINTERS, R. E. a R. W. KISER.: Ions Produced by Electron Impact with the Dimetallic Carbonyls of Cobalt and Manganese. *The Journal of Physical Chemistry.*, 1965, roč. 69, č. 5, s. 1618-1622. DOI: 10.1021/j100889a029. ISSN 0022-3654.
- [34] HIRSCH, E. H.: Image formation by electron bombardment of metal targets. *British Journal of Applied Physics.*, 1960, roč. 11, č. 12, s. 547-550. DOI: 10.1088/0508-3443/11/12/305. ISSN 0508-3443.
- [35] HENDERSON, M. A., R. D. RAMSIER a J. T. YATES.: Low-energy electron induced decomposition of Fe(CO)₅ adsorbed on Ag(111). *Surface Science.*, 1991, roč. 259, č. 1-2, s. 173-182. DOI: 10.1016/0039-6028(91)90535-Z. ISSN 00396028.

LITERATURA

- [36] VAN DORP, W. F. a C. W. HAGEN.: A critical literature review of focused electron beam induced deposition. *Journal of Applied Physics.*, 2008, roč. 104, č. 8, s. 081301. DOI: 10.1063/1.2977587. ISSN 00218979.
- [37] SMITH, D. A., J. D. FOWLKES a P. D. RACK.: A nanoscale three-dimensional Monte Carlo simulation of electron-beam-induced deposition with gas dynamics. *Nanotechnology.*, 2007, roč. 18, č. 26, s. 265308. DOI: 10.1088/0957-4484/18/26/265308. ISSN 0957-4484.
- [38] ŠAMOŘIL, T.: *Aplikace fokusovaného iontového a elektronového svazku v nanotechnologiích*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 126 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Tomáš Šíkola, Csc.
- [39] SILVIS-CIVIDJIAN, N., C. W. HAGEN a P. KRUIT.: Spatial resolution limits in electron-beam-induced deposition. *Journal of Applied Physics.*, 2005, roč. 98, č. 8, s. 084905. DOI: 10.1063/1.2085307. ISSN 00218979.
- [40] MULDER, J. J. L.: Practical precursor aspects for electron beam induced deposition. *Nanofabrication.*, 2014, roč. 1, č. 1, s. 74-79. DOI: 10.2478/nanofab-2014-0007. ISSN 2299-680x.
- [41] FRIEDLI, V. a I. UTKE.: Optimized molecule supply from nozzle-based gas injection systems for focused electron- and ion-beam induced deposition and etching: simulation and experiment. *Journal of Physics D: Applied Physics.*, 2009, roč. 42, č. 12, s. 125305. DOI: 10.1088/0022-3727/42/12/125305. ISSN 0022-3727.
- [42] UTKE, I., J. MICHLER, Ph. GASSER, et al.: Cross Section Investigations of Compositions and Sub-Structures of Tips Obtained by Focused Electron Beam Induced Deposition. *Advanced Engineering Materials.*, 2005, roč. 7, č. 5, s. 323-331. DOI: 10.1002/adem.200500061. ISSN 1438-1656.
- [43] FERNÁNDEZ-PACHECO, A., J. M. DE TERESA, R. CÓRDOBA a M. R. IBARRA.: Magnetotransport properties of high-quality cobalt nanowires grown by focused-electron-beam-induced deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics.*, 2009, roč. 42, č. 5, s. 055005. DOI: 10.1088/0022-3727/42/5/055005. ISSN 0022-3727.
- [44] JÍRA, R.: *Generování náhodných čísel pomocí magnetických nanostruktur*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015, 82 s. Vedoucí Ing. Michal Urbánek, Ph.D.
- [45] BOARDMAN, R. P., J. ZIMMERMANN, H. FANGOHR, A. A. ZHUKOV a P. A. J. DE GROOT.: Micromagnetic simulation studies of ferromagnetic part spheres. *Journal of Applied Physics.*, 2005, roč. 97, č. 10, s. 10E305. DOI: 10.1063/1.1850073. ISSN 00218979.